

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU PHOSPHATE DE HAFNIUM COMME ECHANGEUR D'IONS

THESE

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences
mention chimique

par

Marco SIMONA

de

Locarno (Tessin) et Genève

1977

Thèse No 1809

Genève

Imprimerie Nationale

1978

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU PHOSPHATE DE HAFNIUM COMME ECHANGEUR D'IONS

THESE

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences
mention chimique

par

Marco SIMONA

de

Locarno (Tessin) et Genève

Thèse No 1809

Genève

Imprimerie Nationale

1978

La faculté des sciences, sur le préavis de Messieurs
C.K. JØRGENSEN, professeur ordinaire et directeur de thèse, P.
LERCH, professeur (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne) et
Mademoiselle L. BALSENC, chargée de recherche (Département de
chimie minérale et analytique), autorise l'impression de la
présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions
qui y sont énoncées.

Genève, le 25 avril 1977

Le doyen:
Jean MULLER

Thèse No 1809



Je remercie le Professeur C.K. Jørgensen d'avoir été mon directeur de thèse, le Professeur P. Lerch d'avoir participé à l'évaluation de ma thèse, et le Docteur Lucette Balsenc, dont le soutien tout au long de mon travail a été primordial.

Je remercie aussi le Fond National pour la Recherche Scientifique, qui m'a permis de conduire à terme ce travail, grâce à son soutien financier.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

TABLE DES MATIERES.

CHAPITRE 1: INTRODUCTION.....	3
1.1. Qu'est-ce qu'un échangeur d'ions.....	3
1.2. Choix de ce travail.....	6
1.3. Principe de la spectroscopie ESCA.....	7
1.4. Définitions.....	9
CHAPITRE 2: SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU PHOSPHATE DE HAFNIUM.....	10
2.1. Préparation du phosphate de hafnium (HfP).....	10
2.1.1. Dissolution.....	10
2.1.2. Précipitation.....	10
2.1.3. Analyse élémentaire.....	11
2.2. Caractérisation de HfP.....	13
2.2.1. Résultats de la microscopie électronique.....	13
2.2.2. Résultats cristallographiques.....	13
2.2.3. Comportement thermique de HfP et ZrP.....	17
2.2.4. Structure tridimensionnelle de HfP.....	21
CHAPITRE 3: ÉCHANGE H^+/Na^+ OU CARACTÉRISATION (SUITE) DE HfP.....	22
3.1. Introduction.....	22
3.1.1. Remarque préliminaire.....	22
3.1.2. Mode opératoire.....	22
3.2. Spectroscopie infra-rouge.....	23
3.3. Diagrammes de poudres.....	33
3.4. Contenu en eau.....	34
3.5. Spectroscopie ESCA.....	38
3.6. Courbe de titration.....	38
3.7. Calcul de la constante d'équilibre thermodynamique.....	41
3.8. Titration de HfP par le baryum.....	59
CHAPITRE 4: ÉCHANGES EN MILIEU ACIDE AVEC $HfPH_2$	62
4.1. Introduction.....	62
4.1.1. Conditions expérimentales.....	62
4.1.2. Résultats.....	63

4.2. Eléments monovalents: Na, K, Rb, Cs et Tl.....	6
4.2.1. Dosages.....	6
4.2.2. ESCA et titrations.....	6
4.3. Eléments bivalents.....	7
4.3.1. Cations alcalino-terreux: Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++}	7
4.3.2. Cations bivalents des éléments de transition: Fe^{++} , Co^{++} , Ni^{++}	7
4.3.3. Métaux lourds: Pb^{++} , Cd^{++} , UO_2^{++}	8
4.4. Cations trivalents: Cr^{+++} , Fe^{+++} , La^{+++} , In^{+++}	9
4.5. Discussion.....	10

CHAPITRE 5: FIXATIONS MULTIPLES SUR $HfPH_2$10

5.1. Fixation de Fe^{+++} en présence de Fe^{++}	10
5.2. Fixation de Pb^{++} en présence de Cd^{++}	10
5.2.1. Temps.....	10
5.2.2. pH.....	10
5.2.3. Fixation simultanée sans additifs.....	11
5.2.4. Fixation simultanée avec additifs.....	11
5.2.5. Fixation simultanée sur $HfPH_2$ en quantité décroissante.....	11
5.2.6. Déviation du modèle d'échangeur d'ions.....	11
5.2.7. Fixation simultanée avec o-phénanthroline.....	12

CHAPITRE 6: CONCLUSION.....13

APPENDICE: APPAREILS UTILISES.....13

BIBLIOGRAPHIE.....13

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION

1.1. Qu'est-ce qu'un échangeur d'ions?

Un échangeur d'ions est une substance solide ou liquide, non miscible à l'eau, qui contient des groupements ionogènes capables de se dissocier et d'échanger des ions en solution. Il peut être naturel ou synthétique. Dans un échangeur d'ions typique (fig. 1.1.-1.), nous trouvons deux composants principaux: un réseau poreux et électriquement chargé, avec des groupements ionogènes, qui sont les groupements fonctionnels de la résine, liés par covalence.

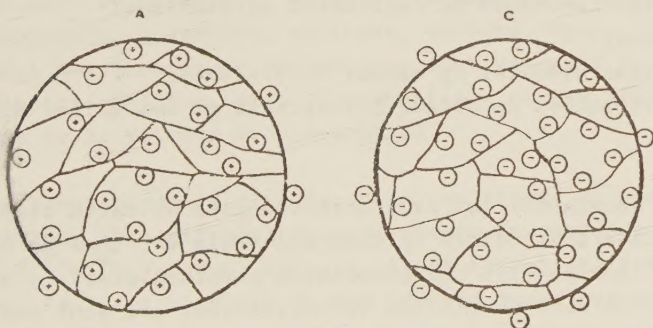


fig. 1.1.-1. Schematic representation of resinous ion-exchange particles. A = Anion exchanger; C = cation exchanger. The lines illustrate the polymer chains and cross-linking of the matrix, and the charges in circles the functional ionogenic groups. Counterions have been omitted.

D'après la composition du réseau, les échangeurs d'ions peuvent être classés en quatre groupes principaux:

- 1) Les échangeurs minéraux, par exemple les aluminosilicates;
- 2) Les résines synthétiques;
- 3) La cellulose échangeuse d'ions;
- 4) Le polydextrane échangeur d'ions.

D'autre part, les groupements fonctionnels se subdivisent en cinq classes principales, d'où:

- 1) Les échangeurs cationiques;
- 2) Les échangeurs anioniques;
- 3) Les échangeurs amphotères et bipolaires;
- 4) Les échangeurs chélatants;
- 5) Les échangeurs sélectifs (ou spécifiques).

Les premiers échangeurs d'ions minéraux appartiennent principalement aux deux groupes suivants:

A) Echangeurs possédant une structure cristalline bien définie.

Par exemple,

- les aluminosilicates, tels que les argiles et les zéolites lamellaires, ou les zéolites à structure tridimensionnelle en forme de cage;
- les matériaux non siliceux, tels que les sels d'hétéropolyacides.

B) Matériaux amorphes ou faiblement cristallins.

Par exemple,

- les oxydes hydratés de métaux polyvalents;
- les sels acides de métaux polyvalents et des acides polybasiques.

Les substances les plus intéressantes de cette liste sont les zéolites à structure tridimensionnelle en forme de cage, celle-ci leur confère des propriétés particulières. En effet, ces zéolites sont constitués de polyèdres, qui sont empilés d'une manière telle que des canaux pénètrent à l'intérieur du réseau cristallin; à cause de leur dimension finie, l'échangeur se comporte comme un tamis moléculaire ou ionique. Mais l'utilisation pratique des zéolites est limitée, parce qu'ils ne sont pas stables en milieu acide; cet inconvénient a contribué au développement des résines synthétiques. Les qualités de ces dernières peuvent se résumer comme suit:

- 1) excellente stabilité chimique et mécanique, facilité et versatilité lors de l'utilisation;
- 2) caractéristiques physiques et propriétés d'échange d'ions reproductibles d'échantillon à échantillon.

Toutefois, les résines synthétiques perdent leurs propriétés dans des conditions extrêmes: elles ne sont pas utilisables à haute température, sous de fortes pressions et en milieu fortement acide ou radioactif. C'est ainsi que pour séparer des déchets radioactifs dans les eaux des modérateurs et refroidisseurs des réacteurs nucléaires, on a dû rechercher un autre type d'échangeur. Pour cette raison, un regain d'intérêt a été porté sur deux types d'échangeurs d'ions minéraux:

- 1) les oxydes hydratés de métaux polyvalents;
- 2) les sels insolubles d'acides polybasiques avec des métaux polyvalents.

Dans cette dernière catégorie, une large gamme de composés ont été décrits comme échangeurs d'ions. Parmi les métaux étudiés, figurent le zirconium, thorium, titane, cerium (IV), étain (IV), aluminium, fer (III), chrome (III), uranium (VI), etc; les anions employés sont le phosphate, arsenate, antimonate, vanadate, molybdate, tungstate, tellurate, silicate, oxalate, etc... Ces sels, avant tout des échangeurs de cations, sont des gels ou des matériaux microcristallins, dont la composition et les propriétés dépendent de la méthode de préparation.

Des développements récents, dans les études de ces matériaux, ont contribué à la préparation avec succès de composés cristallins du type $M^{IV}(HX^{V}_{O_4})_2 \cdot yH_2O$, dont la structure cristalline a pu être élucidée. Celle-ci consiste en des couches superposées, et ces composés possèdent des propriétés de tamis ioniques, comparables aux zéolites. Ainsi, la connaissance de la structure cristalline contribue à une compréhension meilleure des mécanismes relatifs à l'échange d'ions et à leur réversibilité.

Il est à noter encore, qu'outre les applications déjà mentionnées, de nouveaux débouchés sont récemment apparus, par exemple la dessalinisation d'eau de mer ou dans les piles à combustible requérant des membranes échangeuses d'ions pour le transport d'ions hydrogènes.

A ce jour, parmi les échangeurs d'ions minéraux synthétiques, ce sont les sels acides de métaux quadrivalents qui sont le plus étudiés, et particulièrement le phosphate de zirconium, qui bénéficie, de loin, des études les plus approfondies et les plus complètes. Concernant ce dernier, nous nous référerons souvent au produit cristallin, baptisé α -ZrP, c'est-à-dire à l'échangeur obtenu par reflux dans H_3PO_4 12 M pendant 100 heures du phosphate amorphe.

1.2. Choix de ce travail.

Alors que le phosphate de zirconium (que nous abrègerons dorénavant ZrP) est le plus connu des échangeurs d'ions minéraux synthétiques, la connaissance de son homologue, le phosphate de hafnium (en abrégé HfP), est quasi nulle. A l'exception d'un travail très général sur les échangeurs d'ions minéraux, effectué par Riedel en 1962, aucune publication n'est apparue, à notre connaissance, concernant l'utilisation du HfP.

La raison principale de ce manque d'intérêt est certainement due à la parenté de ces deux éléments (Cotton and Wilkinson). En effet, à cause des effets de la contraction lanthanique, les rayons atomiques du zirconium et du hafnium (1,45 et 1,44 Å, respectivement) et les rayons ioniques du Zr^{+4} et du Hf^{+4} (0,74 et 0,75 Å, respectivement) sont virtuellement identiques, de même que les électronégativités (1,22 et 1,23, respectivement, d'après la formule d'Allred-Rochow). Ceci rend le comportement chimique de ces deux éléments extrêmement similaire, bien plus que pour n'importe quelle autre paire d'éléments congénères.

Une autre raison, qui motive l'utilisation du zirconium au lieu du hafnium, est le coût beaucoup plus élevé de ce dernier.

Cependant, des études préliminaires effectuées dans notre laboratoire (L. Balsenc; C.K. Jørgensen, L. Balsenc, H. Berthou), ont montré que le ZrP et le HfP se comportent de manière différente. C'est ce qui nous a conduit à vouloir cerner le phénomène de plus près.

1.3. Principe de la spectroscopie ESCA.

Comme nous utiliserons abondamment cette technique tout au long de notre étude, nous exposons brièvement son principe.

L'incidence d'un photon ionisant sur un atome ou une molécule provoque l'expulsion d'un électron des couches internes ou des couches de valence. L'énergie cinétique de l'électron émis est égale à la différence entre l'énergie discrète $h\nu$ du photon incident et l'énergie de la liaison de l'électron sur la couche considérée. L'utilisation d'une anticathode d'aluminium ou de magnésium dans la source ionisante (voir la représentation schématique d'un spectromètre à photoélectrons, figure 1.3.-1.) fournit des photons d'énergie suffisamment élevée (raies AlK_{α} à 1487 eV et MgK_{α} à 1254 eV) pour arracher un électron des couches profondes. Lorsqu'un "trou" est ainsi formé, l'atome se désactive soit par transition d'un électron des couches externes, avec émission d'un rayonnement X (fluorescence), soit par émission d'un électron secondaire (effet Auger). Le processus global se passe donc en deux étapes (voir figure 1.3.-2.). Les énergies cinétiques des électrons émis sont mesurées à l'aide d'un monochromateur et d'un détecteur, elles sont propres à chaque niveau énergétique d'un élément donné.

Dans nos spectres, nous aurons principalement l'enregistrement des électrons émis des couches profondes, celui des électrons Auger étant plus probable pour des éléments légers ($Z < 30$). Notre spectromètre ESCA ne donne des renseignements que sur des surfaces jusqu'à une épaisseur de 20 Å; cette caractéristique nous sera utile pour mettre en évidence si les échanges d'ions ont lieu en surface ou en profondeur dans HfP. L'ESCA fournit des informations sur l'état chimique d'un élément, car les électrons des couches internes sont sous l'influence d'un potentiel électrostatique différent selon l'état d'oxydation de l'élément; le changement de leur énergie de liaison, résultant d'une modification de l'environnement, donne lieu à un déplacement chimique caractéristique.

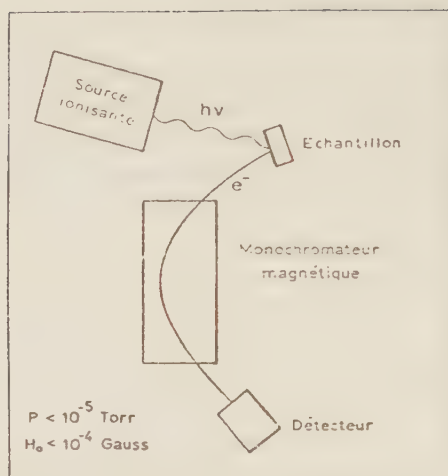


fig. 1.3.-1. Représentation schématique d'un spectromètre à photo-électrons.

Two-step processes

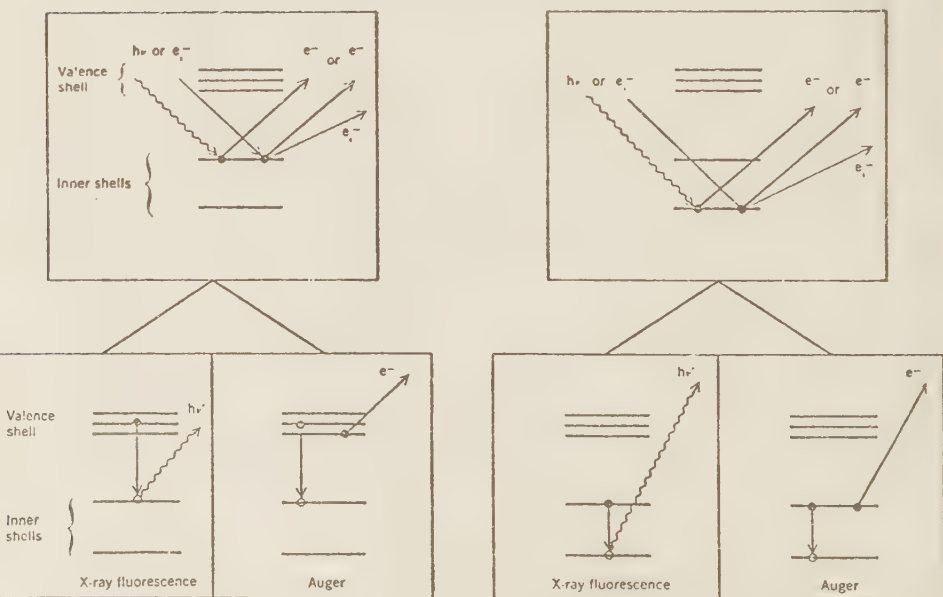


fig. 1.3.-2.

1.4. Définitions.

La capacité d'un échangeur d'ions indique le nombre de milliéquivalents fixés par unité de masse de résine sèche.

Le coefficient de partage P est le rapport entre le nombre de millimole de cation par gramme de $\text{Hf}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et le nombre de millimole de cation par millilitre de solution.

Cst1 et Cst2 expriment la déviation des énergies mesurées sur notre spectrophotomètre ESCA par rapport au pic Cls du carbone à 290 eV dans le vide. Ces deux valeurs correspondent aux deux pics Cls du carbone relevés dans les spectres; il faut ajouter Cst1 aux énergies mesurées des autres éléments pour avoir les énergies corrigées relatives au vide.

CHAPITRE 2 : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU PHOSPHATE DE HAFNIUM

2.1. Préparation du phosphate de hafnium.

2.1.1. Dissolution.

Trois échantillons de HfP ont été préparés dans les conditions suivantes: à 10g. de hafnium métallique, on ajoute de l'acide chlorhydrique fumant contenant 1% (par volume) d'acide fluorhydrique à 40%. On ajoute l'acide par portion de 50 ml., de telle sorte qu'en fin de dissolution le volume total soit d'environ 200 ml.

L'adjonction d'ions F^- à l'acide chlorhydrique est nécessaire, sinon la dissolution du métal est fortement ralentie. Ceci serait dû à l'existence d'une pellicule superficielle protectrice, qui serait facilement dissoute par les fluorures, et le métal serait ensuite attaqué, même par un acide faible (P. Pascal).

2.1.2. Précipitation.

L'acide phosphorique utilisé, dont la concentration est 2 M, a été préparé longtemps à l'avance par dilution de l'acide pur pour permettre sa dépolymérisation. Son adjonction à la solution chlorhydrique de hafnium est effectuée lentement, en excès tel que le rapport $PO_4/Hf \approx 2,5$; pendant ce temps, la solution est agitée par barreau magnétique. A la fin de la précipitation, on laisse reposer le HfP pendant cinq semaines dans son bain chlorhydrique et phosphorique, cette période permet le développement d'un produit cristallin à partir du précipité amorphe.

Le phosphate ayant complètement sédimenté, on prélève le premier surnageant (jaune). On procède ensuite à trois lavages successifs avec H_3PO_4 0,2 M, c'est-à-dire en dispersant le HfP dans 150 ml. d'acide et prélèvement du surnageant après sédimentation. De même, on effectue trois lavages à l'eau pure, c'est-à-dire jusqu'à ce que le pH des surnageants reste constant ($pH \approx 5$).

Le produit est séché sur CaCl_2 jusqu'à poids constant; il se présente alors comme un bloc compact, que l'on broie jusqu'à obtention d'une poudre. Le rendement de la précipitation est pratiquement quantitatif.

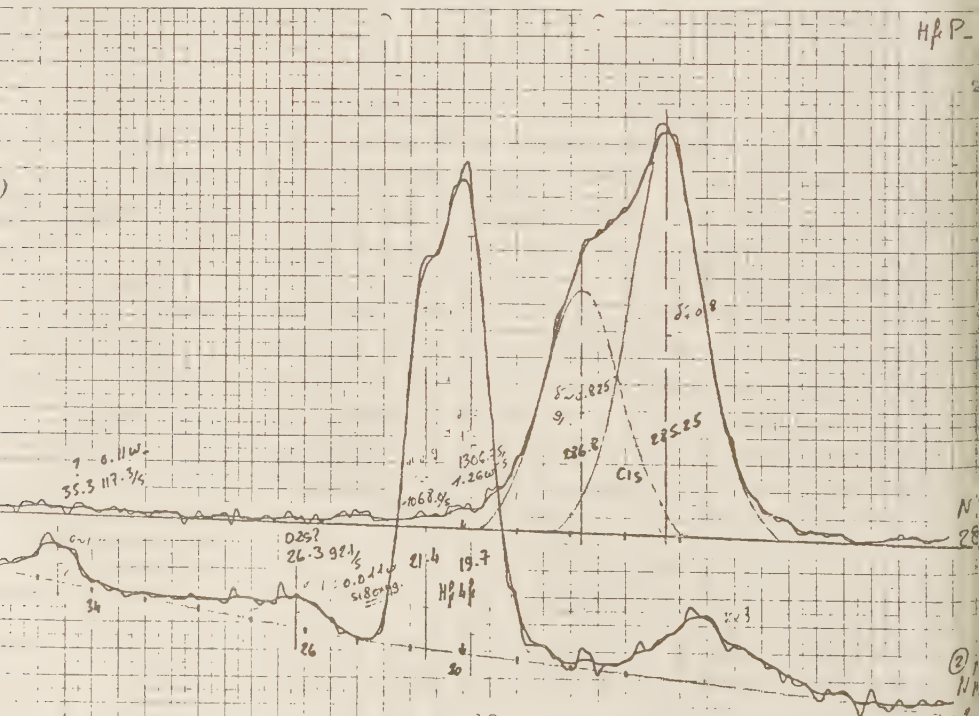
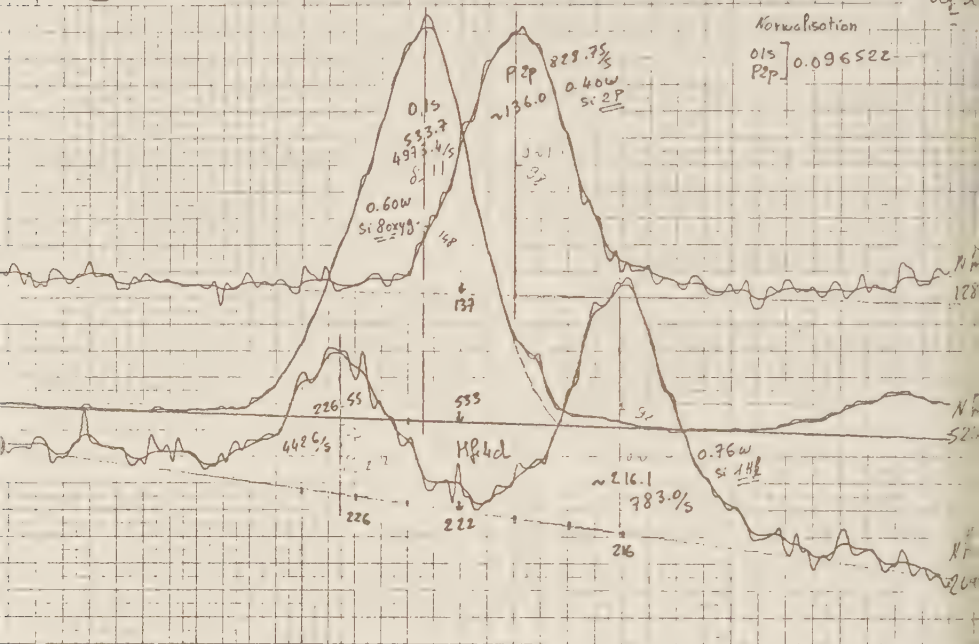
2.1.3. Analyse élémentaire.

L'analyse élémentaire des trois échantillons donne les résultats suivants:

	%Hf(HfO_2)	%P(P_2O_5)	%H(H_2O)	rapport P/Hf	rapport H/Hf
HfP(1)	45,40	15,70	1,06	1,99	4,14
HfP(2)	45,34	15,80	1,08	2,01	4,22
HfP(3)	45,29	16,20	1,03	2,06	4,02
théori- quement	45,95	15,96	1,04	2,00	4,00

Le contenu élémentaire en Hf, P et H a été déterminé en tant que HfO_2 , P_2O_5 et H_2O , respectivement, c'est-à-dire que HfP est équivalent à $\text{HfO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Si l'on assigne la formule $\text{Hf}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (voir § 2.2. caractérisation de HfP) à HfP, les pourcentages théoriques que l'on en peut calculer sont compatibles avec les résultats ci-dessus. Nous avons donc le rapport $1\text{Hf}:2\text{P}:9\text{O}:4\text{H}$, auquel correspond un poids moléculaire de 388,5 g/mole. Le passage à l'ESCA (fig. 2.1.-1.) montre le rapport $1\text{Hf}:2\text{P}:80$; la différence d'un oxygène, relativement à l'analyse élémentaire, provient du départ d'une molécule d'eau d'hydratation, la mesure ayant lieu sous vide poussé (10^{-7} mm de Hg).

Fig. 2.1-1.



2.2. Caractérisation de HfP.

2.2.1. Résultats de la microscopie électronique.

D'après les différentes photos (fig. 2.2.-1.) que nous avons pu obtenir par microscopie électronique de HfP, il ressort que:

- 1) les grains ont une dimension de l'ordre de 0,1 à 0,4 μm ;
- 2) ce sont des hexagones plus ou moins réguliers.

Ces informations nous permettent de conclure à un bon degré de cristallinité de HfP, malgré la croissance irrégulière des cristaux. Si l'on se réfère aux photographies (fig. 2.2.-2.) prises au microscope électronique de plusieurs phosphates de zirconium (Clearfield, Nancollas and Blessing), nous voyons que HfP est "visuellement" très proche du α -ZrP cristallin. Une des différences fondamentales, cependant, est que notre produit comprend des grains environ dix fois plus petits que ceux du α -ZrP. Ceci va conditionner le mode d'utilisation de notre HfP et ses propriétés d'échangeur d'ions (voir chapitre 3).

2.2.2. Résultats cristallographiques.

Nous avons groupé, dans le tableau ci-dessous, les constantes géométriques de la maille élémentaire du HfP et du α -ZrP (A. Clearfield et G.D. Smith).

a,b,c sont donnés en angström, β en degré

	a	b	c	β
HfP	9,06	5,24	15,94	111,5
ZrP	9,076	5,298	16,22	111,5

$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

Les 2 structures sont monocliniques, d'espace-groupe $P2_1C$ et $Z=4$; HfP et α -ZrP sont donc isomorphes.

Dans le tableau 2.2.-1., nous avons ressorti les raies principales de notre diagramme de poudre de HfP, avec les raies correspondantes de α -ZrP (A. Clearfield et J.A. Stynes, colonne 2; J. Albertsson, colonne 3; F. Moynier et L. Winand, colonne 4; S.E. Horsley et D.V. Nowell, colonne 5) :

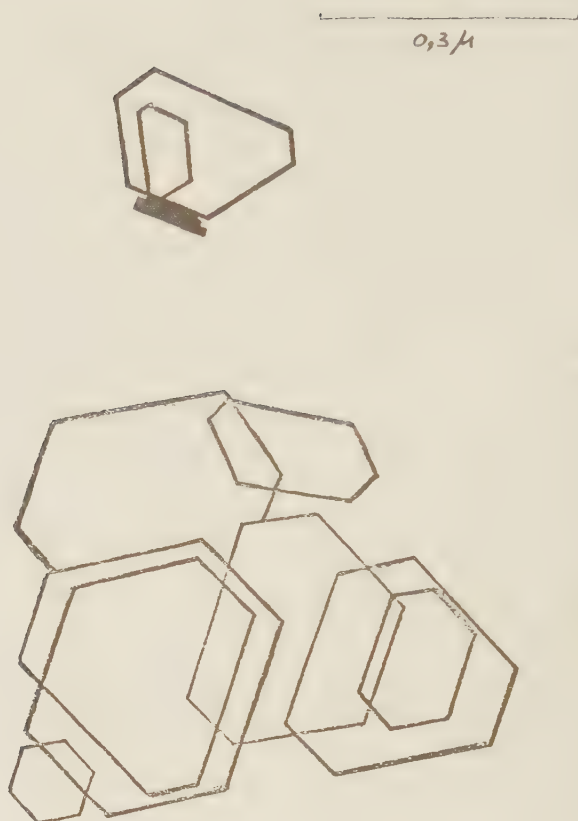


Figure 2.2.-1.: Photographie au microscope électronique de HfP.
Le cliché a été retouché pour mieux faire ressortir la forme des grains superposés.



Figure 2.2.-2.: Photographies au microscope électronique de ZrP (Clearfield, Nancollas et Blessing).

a) Gel préparé dans H_3PO_4 0,35 M.

b) ZrP semicristallin préparé par reflux du gel dans H_3PO_4 2,65 M.

c) ZrP cristallin (-ZrP) préparé par reflux du gel dans H_3PO_4 12 M.

Tableau 2.2.-1.

raie	HfP	α -ZrP	α -ZrP	α -ZrP	α -ZrP
d ₁	7,60 Å	7,56 Å	7,63 Å	7,58 Å	7,59 Å
d _{2.1}	4,45	4,48	4,51	4,49	4,45
d _{2.2}	4,43	4,44	4,46	4,44	4,41
d _{3.1}	3,57	3,57	3,60	3,57	3,55
d _{3.2}	3,53	3,53	3,55	3,52	3,51
d _{4.1}	2,63	2,64	2,66	2,65	2,64
d _{4.2}	2,61	2,62	2,64	2,62	2,62

Le calcul des distances d entre les plans réticulaires requiert la relation de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

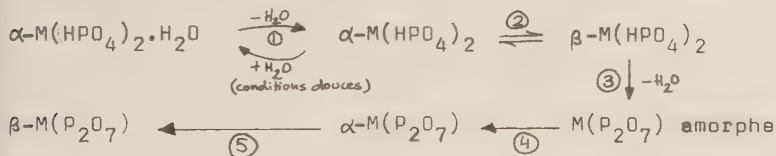
Les angles θ sont équivalents aux raies (étalon interne = silicium) mesurées sur le film servant au diagramme de poudre; $\lambda = 1,54$ Å est la longueur d'onde de la raie $\text{CuK}\alpha$, sous 30 kV et 30 mA, servant de rayon incident; $n = 1$ car nous avons des réflexions de premier ordre.

D'après les valeurs relevées, nous pouvons classer les sept valeurs d en quatre groupes: le premier comprend la réflexion d₁, qui correspond à la distance entre-couches des phosphates mentionnés (S. Ahrland et al., 1967). Les trois autres, des doublets, sont moins caractéristiques que la première réflexion; leur intérêt est avant tout "l'emprunte digitale" des produits analysés. Cependant, le trait frappant de ces résultats est la similitude des valeurs, prises par groupe, d'un phosphate à l'autre, et la possibilité d'intercaler les mesures de HfP entre celles des quatre α -ZrP, censés être identiques. Donc, cette similitude (prévisible) entre les dérivés phosphatés du Hf et du Zr nous fait prévoir une structure identique qui va nous être utile pour discuter de la représentation tridimensionnelle de HfP.

2.2.3. Comportement thermique de HfP et ZrP.

Ci-dessous, le schéma général de la transformation des phases provenant du chauffage de 20 à 1500°C du HfP et ZrP.

M désigne Hf ou Zr:



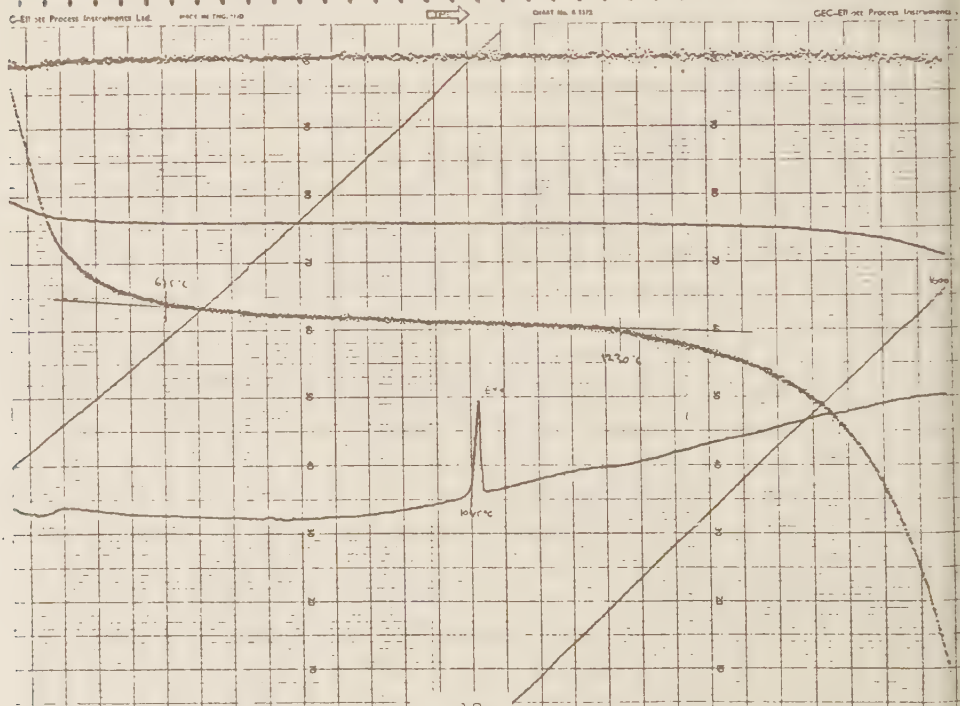
Nous résumons dans le tableau 2.2.-2. les températures en degrés centigrades des transformations mises en évidence par la thermogravimétrie et l'analyse thermique différentielle concernant HfP (fig. 2.2.-3.) et ZrP. A nos résultats (colonne 1), nous comparerons ceux de Chernorukov et al. pour α -HfP (colonne 2) et α -ZrP (colonne 3), et ceux de Clearfield et Stynes pour des ZrP semicristallins (colonne 4) et pour α -ZrP (colonne 5). Nous mentionnons aussi les pics de l'analyse thermique différentielle (colonne 6).

Tableau 2.2.-2.

Transformation	HfP	α -HfP	α -ZrP	ZrP	α -ZrP	pics
1	110-150	90-140	90-140	100-135	80-120	endo
2	210-230	220	223	240 et 350		endo
3	350-675	250-450	250-400	465-650	300-650	endo
4	1045	870	850	900	920	EXO
5	1230	1200	1100			

endo = endothermique
EXO = exothermique.

Fig. 2.2.-3.



Nous pouvons décrire les transformations subies par HfP ainsi: la première perte d'une molécule d'eau (transformation ①), avec pic endothermique sur l'analyse thermique différentielle (en abrégé ATD, se fait réversiblement à 110-150°C, sans affecter la structure cristalline (le diagramme de poudre reste inchangé). A 210-230°C (transformation ②), un changement de phase réversible survient, manifesté par un deuxième pic endothermique sur l'ATD. La perte de la deuxième molécule d'eau, entre 350 et 675°C (transformation ③), conduit à la destruction du réseau cristallin, avec formation de pyrophosphate amorphe HfP_2O_7 . En continuant le chauffage de ce pyrophosphate amorphe, l'aboutissement à 1045°C (transformation ④), avec pic exothermique sur l'ATD, est une phase cristalline. Mais la poursuite du chauffage conduit à une perte en poids continue, s'amorçant à 1230°C (transformation ⑤), continuant jusqu'à 1600°C, où nous n'avons pas poursuivi le chauffage pour des raisons techniques.

Les α -HfP et α -ZrP de Chernorukov et al., et Clearfield et Stynes, passent par les mêmes transformations que notre HfP, avec quelques petites différences concernant les températures des transformations (cf tableau 2.2.-2.). Des pics endothermiques à l'ATD accompagnent aussi les pertes d'eau et le premier changement de phase, de même qu'apparaît le seul pic exothermique au passage des pyrophosphates amorphes à cristallins.

Les pyrophosphates cristallins ont une structure cubique, d'espace-groupe T_h^6 -Pa3, $Z = 108$, le paramètre de maille élémentaire est $a = 24,63 \text{ \AA}$ pour HfP_2O_7 et $a = 24,72$ pour ZrP_2O_7 . Ces deux pyrophosphates sont donc, eux aussi, isomorphes. Tandis que notre pyrophosphate se décompose dès 1230°C, une nouvelle phase cristalline surgit, avec pic endothermique à l'ATD, à 1200°C pour α -HfP et 1100°C pour α -ZrP (Chernorukov et al.). Le réseau cristallin est plus dense, la symétrie reste cubique, mais $Z = 4$ et le paramètre de maille élémentaire est $a = 8,18$ pour le dérivé du hafnium et $a = 8,25$ pour celui du zirconium. Cette phase est stable jusqu'à 1500°C, qui est la fin du chauffage.

Il ressort donc des résultats d'ATD, de thermogravimétrie et des diagrammes de poudres que les comportements dans ces conditions sont virtuellement les mêmes pour HfP et ZrP cristallins.

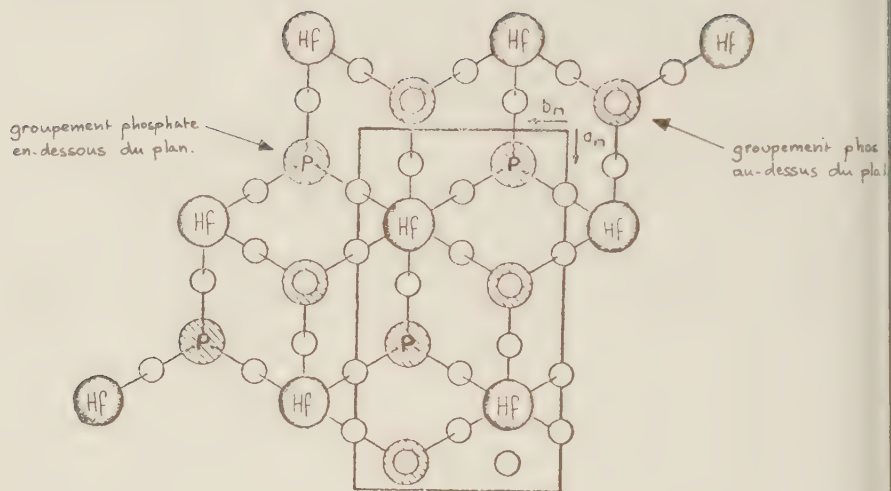


Figure 2.2.-4.: Vue en plan d'une couche de HfP. Le rectangle symbolise la maille unitaire monoclinique.

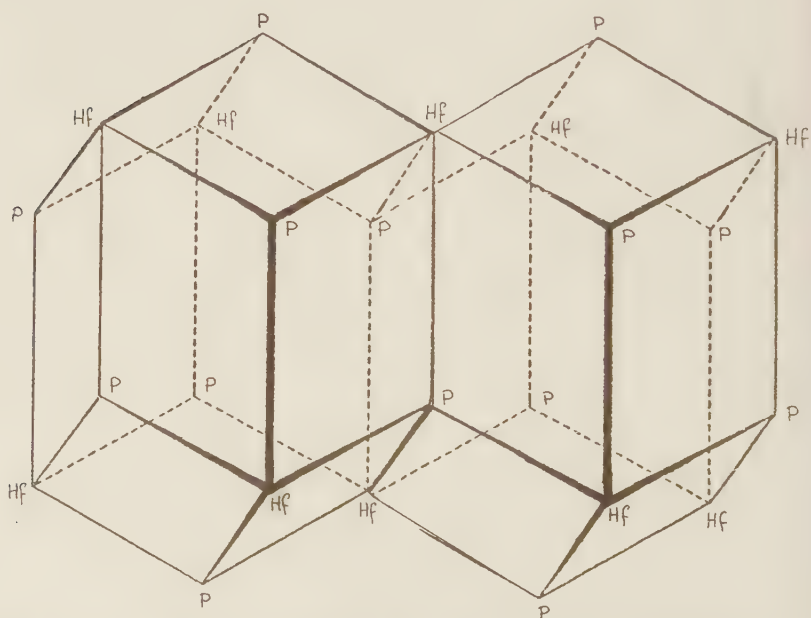


Figure 2.2.-5.: Vue dans l'espace de deux cavités formées par deux couches adjacentes de HfP (pour plus de clarté, nous avons omis les oxygènes).

2.2.4. Structure tridimensionnelle de HfP.

Grâce aux informations obtenues (chapitre 2 et 3) par les différentes approches de caractérisation des HfP et ZrP, nous pouvons proposer une description générale de la structure tridimensionnelle du HfP préparé.

Par les figures 2.2.-4. et 2.2.-5., nous essayons d'exprimer à quoi ressemble le HfP dans l'espace. La caractéristique principale est la structure en couche de HfP. Les atomes de hafnium sont très proches les uns des autres dans un plan et sont pontés par des groupements phosphates, alternativement au-dessus et au-dessous de ce plan. Chaque groupe de trois atomes de Hf adjacents sur la même couche forment grosso modo un triangle équilatéral, et les groupements phosphates sont localisés de telle sorte que chaque atome de phosphore est près du centre du triangle. Trois atomes d'oxygène lient le phosphore aux trois atomes de hafnium. Ceci produit une coordination octaédrique quasi parfaite des atomes d'oxygène autour de ceux de hafnium. Le quatrième atome d'oxygène est supposé porter l'atome d'hydrogène. Ainsi, la coordination est très proche du tétraèdre autour des phosphores.

Une telle répartition des éléments a pour effet de former des cavités du type zéolitique entre les couches; si l'on néglige les atomes d'oxygène, ceux de phosphore et de hafnium forment un cycle à six éléments en forme de chaise. De plus, les couches sont situées les unes par rapport aux autres de telle manière que si une ligne est dessinée perpendiculairement à un atome de hafnium sur une couche, elle coupera un atome de phosphore sur une couche adjacente. Enfin, il y a une cavité par unité de formule de HfP et une molécule d'eau y réside.

Comme la cristallographie ne peut pas fournir la position de l'atome d'hydrogène et que les données spectroscopiques (chapitre 3) ne sont pas assez détaillées, les liaisons hydrogène, entre la molécule d'eau et les phosphates, de même que celles entre deux couches voisines, sont soumises à des spéculations diverses. Cependant, ces liaisons sont probablement responsables des liens intercouches et de la différence d'acidité apparente dans les courbes de titration (chap. 3). Quoiqu'il en soit, ces forces restent suffisamment faibles pour que les cristaux de HfP puissent se contracter ou se dilater pendant un échange d'ions.

3.1. Introduction.

3.1.1. Remarque préliminaire.

Notre HfP est une substance microcristalline, dont les grains ont un diamètre d'environ 0,1 à 0,4 μm ; leur dimension restreinte n'est pas favorable à une utilisation pratique offrant de bonnes performances analytiques. Notre échangeur est inutilisable pour une colonne à chromatographie, à moins de recourir à des techniques plus sophistiquées, comme la chromatographie liquide haute pression. C'est pourquoi nous utiliserons pour tous nos échanges la méthode "batch" ou discontinue, qui consiste à ajouter l'échangeur d'ions dans la solution contenant les ions à échanger. Nous parvenons à l'équilibre en agitant et en laissant reposer; nous séparons ensuite les deux phases. HfP étant infiltrable (des filtres Milipores de 0,1 μm de diamètre laissent passer une eau laiteuse), nous avons recouru à l'utilisation d'une petite centrifugeuse conventionnelle pour séparer les phases solide et liquide. Nous considérons que l'équilibre est atteint, lorsque la composition de la phase liquide (c'est-à-dire la solution où baigne l'échangeur d'ions) et celle de la phase solide (l'échangeur d'ions lui-même) sont invariables au cours du temps.

3.1.2. Mode opératoire.

Nous avons conduit l'échange H^+/Na^+ de la manière suivante:

1) 100 mg de $HfPH_2$ (HfP avec ses deux protons échangeables) sont introduits dans un flacon en polyéthylène cylindrique de diamètre ca. 3 cm, comportant un bouchon vissable, d'une contenance de 20 ml approximativement.

2) Nous ajoutons ensuite 10 ml d'une solution 0,1 M en NaOH + NaCl, pour la titration "en avant" (par exemple la série E82.), ou 0,1 M en HCl + NaCl, pour la titration "en retour" (par exemple la série E85.). Il est nécessaire de maintenir la force

ionique I de la solution et l'activité a_{Na} de Na^+ aussi constantes que possible; dans notre cas $I = 0,1$ et $a_{Na} = 7,784 \times 10^{-2}$ (Robinson et Stokes).

3) Nous avons agité, par barreau magnétique, le tout pendant des temps de 1 heure à 24 heures pour suivre l'évolution du pH; la température est de $22^\circ C \pm 1^\circ C$. Le contenu en Na^+ est déterminé lorsque l'équilibre est atteint, c'est-à-dire lorsque la composition des deux phases est invariable au cours du temps (4 h. d'agitation suffisent largement), par spectroscopie d'émission de flamme (FES), ou par comptage du traceur ^{22}Na .

4) Par centrifugation, nous avons séparé la phase solide de la phase liquide, et analysé les poudres et les surnageants. Les poudres sont soumises à l'ESCA, à la diffraction aux rayons X, à la spectroscopie infra-rouge, au dosage du contenu en eau et en sodium. Dans les surnageants, nous avons dosé le sodium, déterminé le pH et estimé la libération de phosphate par la méthode du vanadomolybdate.

Concernant ce dernier point, la décomposition du HfP pendant l'échange est mise en évidence par la libération d'anions phosphates dans les surnageants. Nous avons estimé, pour la série E82.1 à E82.6 (pH environ entre 3 et 9), la concentration comme étant environ 10^{-7} mole/10 ml de surnageant, pour E82.7 et E82.8 (pH > 11) comme étant environ 5×10^{-6} mole/10 ml de surnageant. Le pH de ces échantillons reste stable au cours du temps.

3.2. Spectroscopie infra-rouge.

Dans le tableau 3.2.-1., nous avons relevé les bandes principales (en cm^{-1}) des spectres de plusieurs HfP échangés ou non, déshydratés ou non (voir figures 3.2.-1. à 3.2.-6.). Les HfP sans eau d'hydratation proviennent du traitement à $180^\circ C$ pendant 24 heures des formes hydratées, elles-mêmes séchées sur $CaCl_2$ à poids constant.

Nous pouvons classer en trois groupes principaux les bandes observées; le groupe A est relatif aux vibrations O-H, le groupe B aux vibrations de déformation de H_2O et le groupe C à celles de P-O.

TABLEAU 3.2.-1.

GRUPE	SOUS-GROUPE	$\text{HfPH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ cf fig. 3.2-1.	HfPH_2 H_2O_{213} $\text{Na}_2\text{O}_{187}$ $\cdot \text{H}_2\text{O}$ cf fig. 3.2-3.	$\text{HfPNa} \cdot \text{H}_2\text{O}_{145}$ $\text{Na}_2\text{O}_{175}$ $\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ cf fig. 3.2-4.	$\text{HfPNa}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ cf fig. 3.2-5.	HfPNa_2 cf fig. 3.2-6.	$\alpha - \text{ZrPH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\alpha - \text{ZrPH}_2$	$\alpha - \text{ZrPNa}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\alpha - \text{ZrPNa}_2$
A	A1	3590 3510	3640 3580 3500	3650 3590 3500 3470	3530 3470	-- --	3590 3510	-- --	3618	--
	A2	3300 3150	3150	3240 3190	3240 3200	-- --	3280 3140	3280 --	3220	--
B		1625	1635	1635	1650	--	1618	--	1640	--
C		1265	1255 1225	1255 1225 1150?	1210	1220	1250	--	1200	1218
		1135 1095 1070 975	1120? 1070 1020 975	1110? 1070 1020 980? 965?	1150 1110 1040 1020 1000 980	1170 1095 1060 1040 1020 1000	1075 1050 980	1070 935	1170 1140 1100 1020 980	1165 1100 1050 1010 990

Figure 3.2.-1.

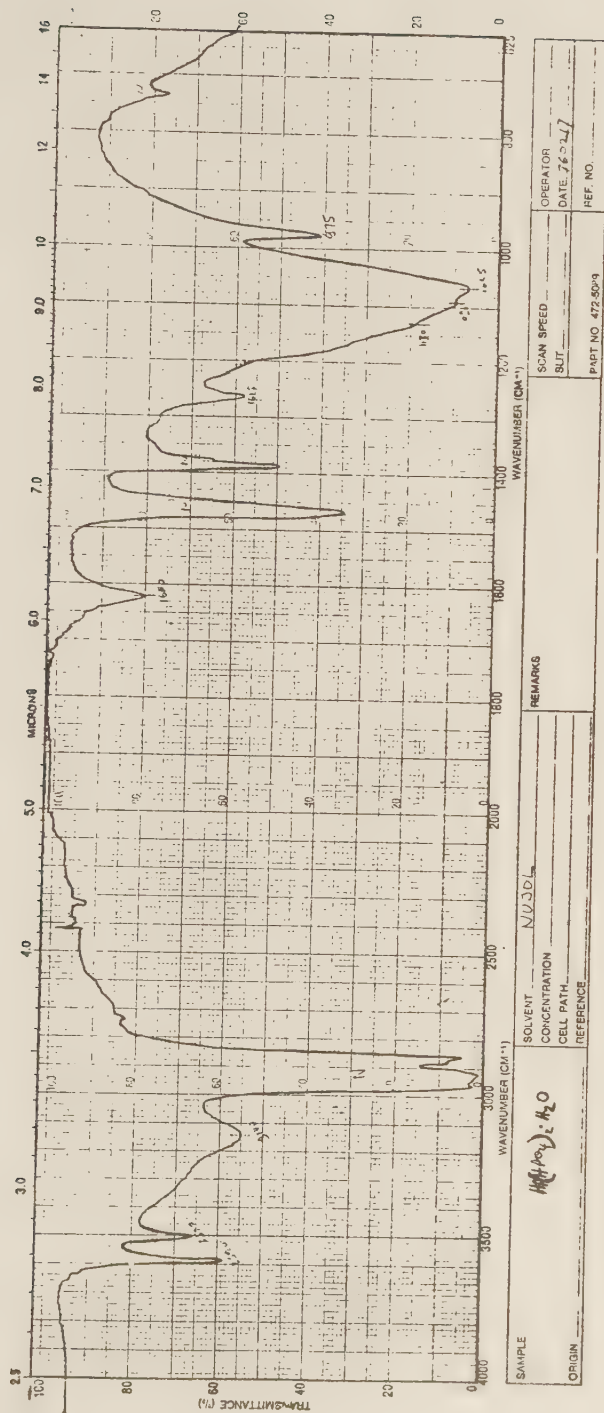


Figure 32-2.

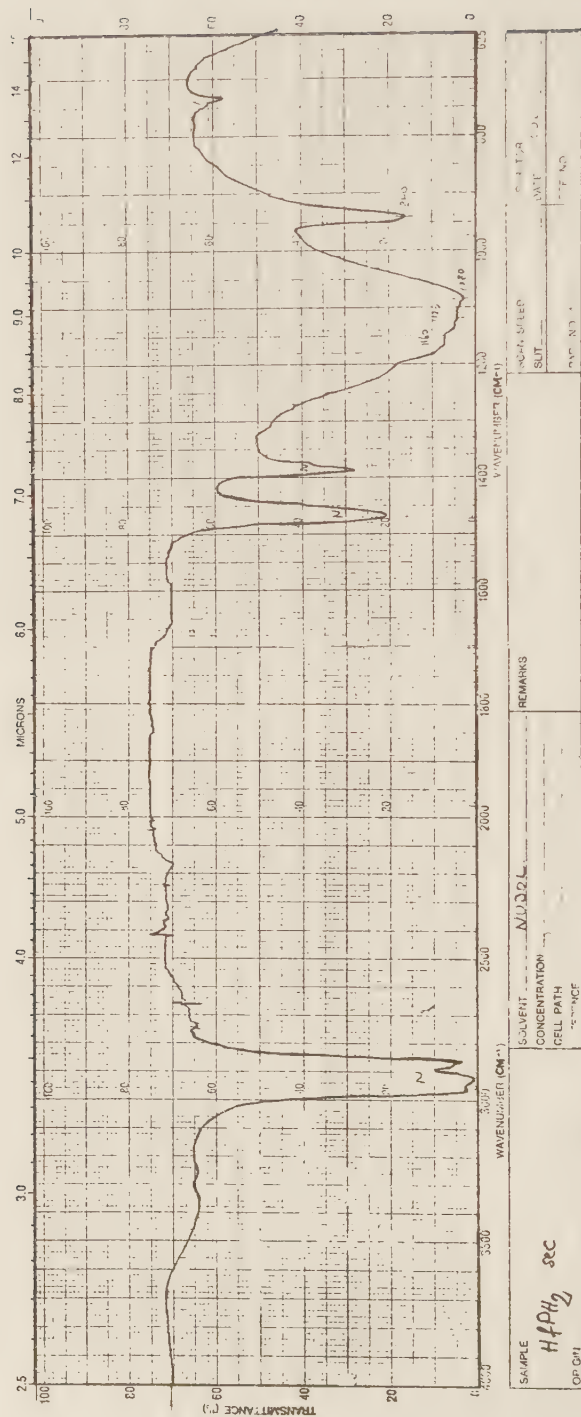
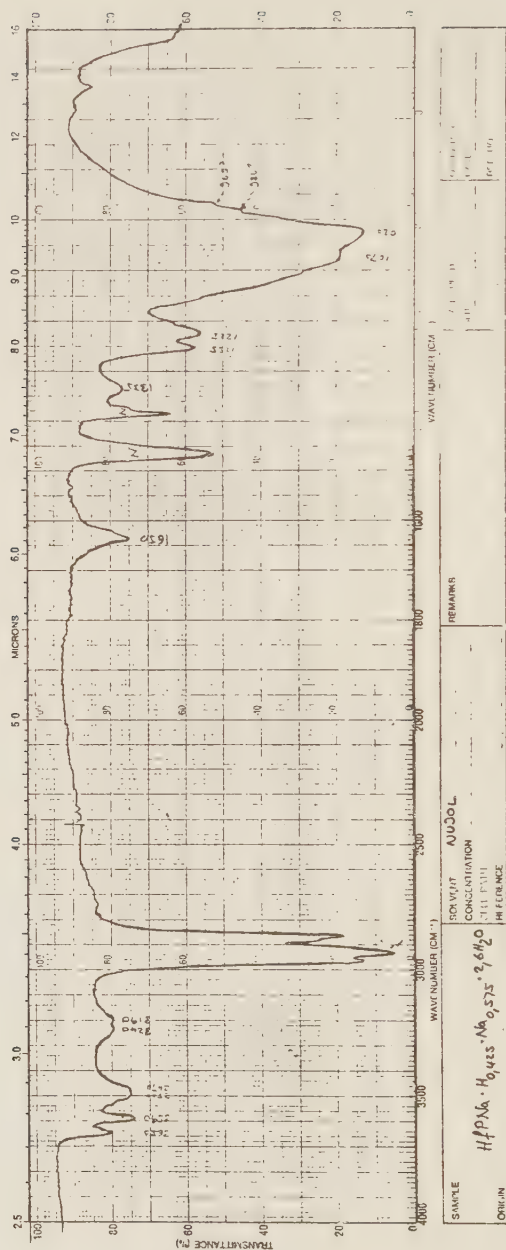


Figure 32-3.



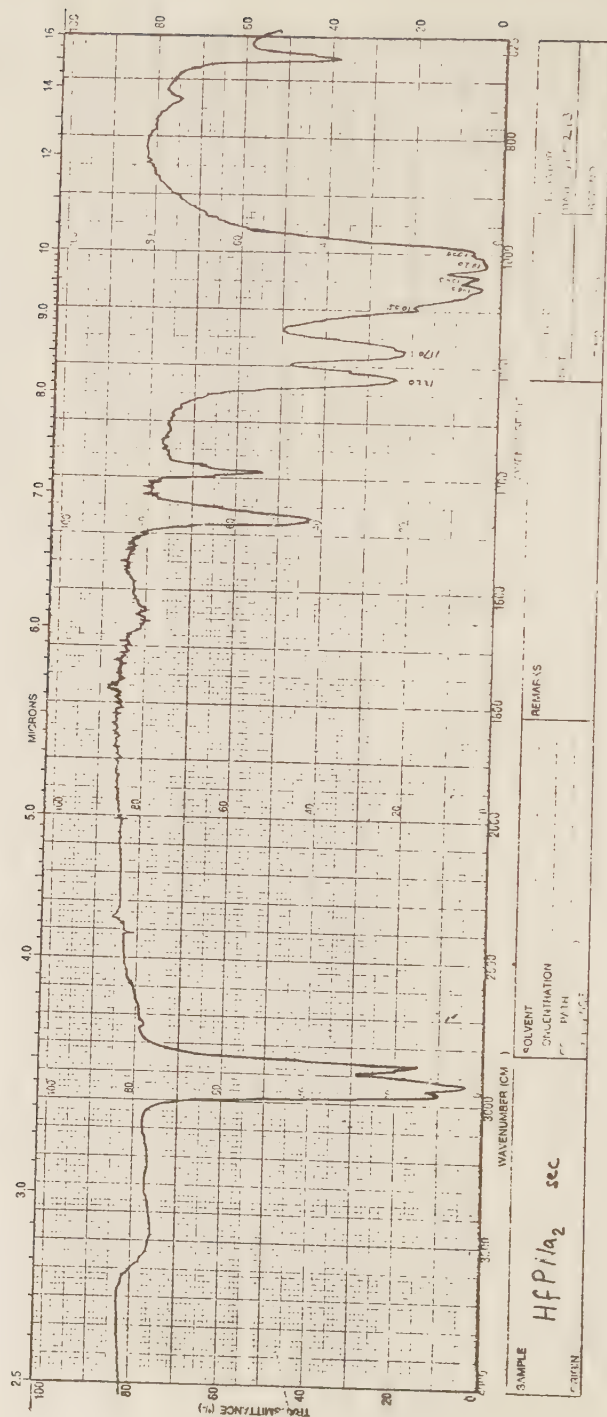
Figure 3.2.-4.



SAMPLE	SOLVENT	REMARKS	OPERATOR
	CONCENTRATION		DATE
ORIGIN	CELL PATH		REF. NO.
	REFERENCE		

HfPNa₂ · 3H₂O
 Nujol

Figure 3.2.-6.



La bande correspondant aux vibrations de déformation de l'eau, se situe entre 1650 et 1610 cm^{-1} ; comme on peut s'y attendre, elle disparaît par séchage à la même température que celle de l'analyse thermique.

Dans le groupe A, nous constatons une bonne correspondance des bandes entre notre HfP et le α -ZrP de Horsley et Nowell, cependant avec quelques réserves concernant les dérivés. A mesure que le contenu en sodium augmente chez HfP, le nombre de bandes s'accroît dans le sous-groupe A1, pour revenir au même nombre dans la phase complètement échangée; nous constatons un léger déplacement vers des énergies inférieures. Parallèlement, les deux bandes du sous-groupe A2 se ressèrent.

Comme nous le verrons au § 3.3. (diagrammes de poudres), une phase partiellement échangée est en fait le mélange de deux phases pures qui se côtoient, une correspondant à l'état non échangé et l'autre à l'état échangé. Ceci explique l'accroissement du nombre de bandes observées, puisque le nombre de modes de vibrations possibles augmente.

Nous pouvons schématiser le phénomène ainsi: Dans $\text{Hf}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, nous avons la possibilité d'observer quatre vibrations O-H, qui appartiennent aux fonctions -OH des deux phosphates et de l'eau. Lorsque nous séchons ce HfP, le sous-groupe A1 disparaît nettement, A2 devenant moins marqué; l'eau est donc impliquée dans les quatre bandes. Lorsque du sodium remplace partiellement le premier hydrogène échangeable (§ 3.6.), nous obtenons une bande supplémentaire, car la présence du cation doit modifier les liaisons hydrogènes dans la partie du solide échangé; l'échange partiel du deuxième hydrogène, qui s'accompagne d'une entrée d'eau, introduit ainsi une nouvelle bande. La phase complètement échangée comporte le même nombre de bandes que la phase initiale car le solide est homogène, tous les sites d'échanges étant dans le même état; les trois molécules d'eau d'hydratation sont impliquées dans les vibrations des deux sous-groupes, comme le montre la disparition des bandes dans le produit séché.

L'écartement des couches, dû à la pénétration du sodium, provoque une variation d'énergie des liaisons hydrogènes. Les liaisons hydrogènes inter-couches seront plus longues, donc d'énergie plus basse, les liaisons intra-couches peuvent en

conséquence se raccourcir, donc être plus énergétiques. Ceci rendrait compte du déplacement dans des directions différentes des bandes d'absorption.

Nous remarquons donc que dans HfP les vibrations O-H de l'eau et des phosphates acides sont liées, et qu'effectivement nous ne pouvons pas distinguer les unes des autres. C'est pour cette raison que nos résultats ne sont pas en accord avec les conclusions de Deabridges, qui pour α -ZrP attribue le sous-groupe A1 à des déformations de valence des -OH des phosphates acides, le sous-groupe A2 à des vibrations de valence des -OH de la molécule d'eau d'hydratation.

Les bandes du groupe C peuvent être attribuées à des vibrations de valence symétriques et antisymétriques des groupements P-O. Vesely et al. (1969) prétendent que l'apparition de quatre bandes dans cette région du spectre est imputable à la non équivalence des deux groupements phosphates du α -ZrP non substitué (voir tableau 3.2.-1.); cependant pour HfP nous en avons cinq. Ceci implique que les groupements phosphates, de ce dernier, doivent bénéficier d'un degré de liberté supérieur, ce qui serait compatible avec la microcristallinité et l'allure des courbes de titrations propres à notre produit (voir § 3.6.).

La bande à 1265 cm^{-1} est en corrélation avec l'eau d'hydratation puisqu'elle disparaît dans le produit séché; il y a une liaison hydrogène avec l'eau qui permet une déformation d'une fonction P-OH. Dans les phases partiellement échangées, cette raie se dédouble, comme on pouvait s'y attendre, pour les mêmes raisons que ci-dessus (voir bandes du groupe A); le nombre des autres bandes ne fait que s'accroître.

Nous pouvons déduire que la substitution par Na^+ des hydrogènes acides de HfP conduit à une possibilité de vibration accrue pour les phosphates, ce qui va de pair avec l'écartement des couches quand l'échange a lieu. Pour la phase complètement échangée, la disparition de l'eau interstitielle n'empêche pas les vibrations P-O, puisque le séchage de l'échangeur ne provoque qu'un déplacement, de l'ordre de 20 cm^{-1} vers des énergies supérieures, des bandes d'absorption.

3.3. Diagrammes de poudres.

Nous avons effectué les diagrammes de poudres de différentes phases échangées, régénérées ou déshydratées de HfP. Le tableau 3.3.-1. comprend les raies principales relevées (valeurs des distances réticulaires).

Tableau 3.3.-1.

$\text{HfPH}_2\text{H}_2\text{O}$ vierge	$\text{HfPH}_2\text{H}_2\text{O}$ régénéré	$(\text{HfPH}_2\text{H}_2\text{O}) \cdot$ $(\text{HfPNaHH}_2\text{O})$	$\text{HfPNaHH}_2\text{O}$	$\alpha -$ $\text{ZrPNaHH}_2\text{O}$	$\text{HfPNa}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\alpha -$ $\text{ZrPNa}_2\cdot 3$
7,60	7,60	7,84 7,60	7,84	7,90	9,80	9,83
4,45 4,43	4,45 4,43	4,54 4,45 4,43 4,29 4,09 3,57 3,53 3,49	4,54 4,29 4,09 3,49	4,58 4,34 4,15 3,51	 4,09 3,40 2,67	 4,16 3,41 2,69
2,63 2,61	2,63 2,61	2,67 2,63 2,61 2,54 2,52	2,67 2,54 2,52	2,68 2,54 -	 2,58	 2,58

Il n'y a pratiquement pas de différence entre $\text{HfPH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vierge et régénéré, toutes les raies sont à la même place. La seule différence consiste en un léger étalement des raies du HfP régénéré, ce qui signifierait que la cristallinité est quelque peu affectée. Un diagramme intéressant est celui de la troisième colonne du tableau; il s'agit d'une phase intermédiaire entre $\text{HfPH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pur et $\text{HfPNaH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ pur. Nous avons le premier hydrogène échangeable partiellement remplacé par du sodium, et le diagramme nous révèle que nous sommes en présence en réalité de deux phases mélangées. Nous avons à la fois les raies de $\text{HfPH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pur et celle de $\text{HfPNaH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ pur. Le diagramme de ce dernier est reporté dans la quatrième colonne. Ceci montre bien que l'échangeur est constitué de deux phases pures se côtoyant, et non pas d'une seule phase homogène intermédiaire.

Nous remarquons aussi que la fixation d'un ion bien plus gros que H^+ provoque un écartement de la distance entre-couche (voir les premières valeurs de chaque colonne) et cette distance augmente beaucoup plus lorsque l'échange est complet (sixième colonne). Nous n'avons pas effectué de diagramme de poudre pour l'état intermédiaire de la deuxième fixation du sodium; mais très certainement nous aurions trouvé ensemble les raies des deux phases pures.

De nouveau, à titre de comparaison, nous avons reporté les raies concernant $\alpha\text{-ZrP}$ (cinquième et septième colonne) (Clearfield, Duax, Medina, Smith et Thomas). La correspondance reste très bonne.

3.4. Contenu en eau.

D'après les résultats relevés dans le tableau 3.4.-1., nous explicitons le contenu en eau de plusieurs HfP , renfermant de zéro à deux atomes de sodium par hafnium.

Tableau 3.4.-1.

$\frac{\text{mole Na fixé}}{\text{mole de HfP}}$	poids de l'échantillon avant (mg)	poids de l'échantillon après (mg)	perte d'eau (mg)	$\frac{\text{g. H}_2\text{O}}{\text{mole de HfP}}$	$\frac{\text{mole H}_2\text{O}}{\text{mole HfP}}$
0				18,0	1,0
0,16	66,657	63,417	3,240	19,0	1,06
0,31	77,200	73,704	3,496	17,9	1,00
0,57	85,832	82,008	3,824	17,9	0,99
1,00	74,555	71,308	3,247	17,9	1,00
1,33	91,087	84,547	6,540	31,0	1,72
1,72	96,777	86,872	9,902	46,7	2,60
2,00	119,723	106,218	13,505	54,0	3,00

Nous avons procédé comme suit: après avoir déterminé avec précision le sodium des HfP échangés (poids moléculaires différents), nous les avons laissés à l'étuve à 180°C pendant 24 heures. Nous comparons donc la perte en poids entre les HfP séchés sur CaCl_2 (hydratés; poids avant) et les HfP séchés à l'étuve (deshydratés; poids après).

Nous remarquons que la conversion du premier hydrogène échangeable n'augmente pas le contenu en eau: il reste égal à une molécule d'eau par atome de hafnium. Ceci se reflète sur la distance entre-couche qui n'augmente que de 0,24 Å (passage de 7,60 Å à 7,84 Å) (voir § 3.3.).

Il en va autrement avec le deuxième hydrogène échangeable: le contenu en eau augmente exponentiellement avec le sodium fixé, et la distance entre-couche augmente beaucoup plus que précédemment, c'est-à-dire de 1,96 Å (passage de 7,84 Å à 9,80 Å).

HQ P-NA 828-1

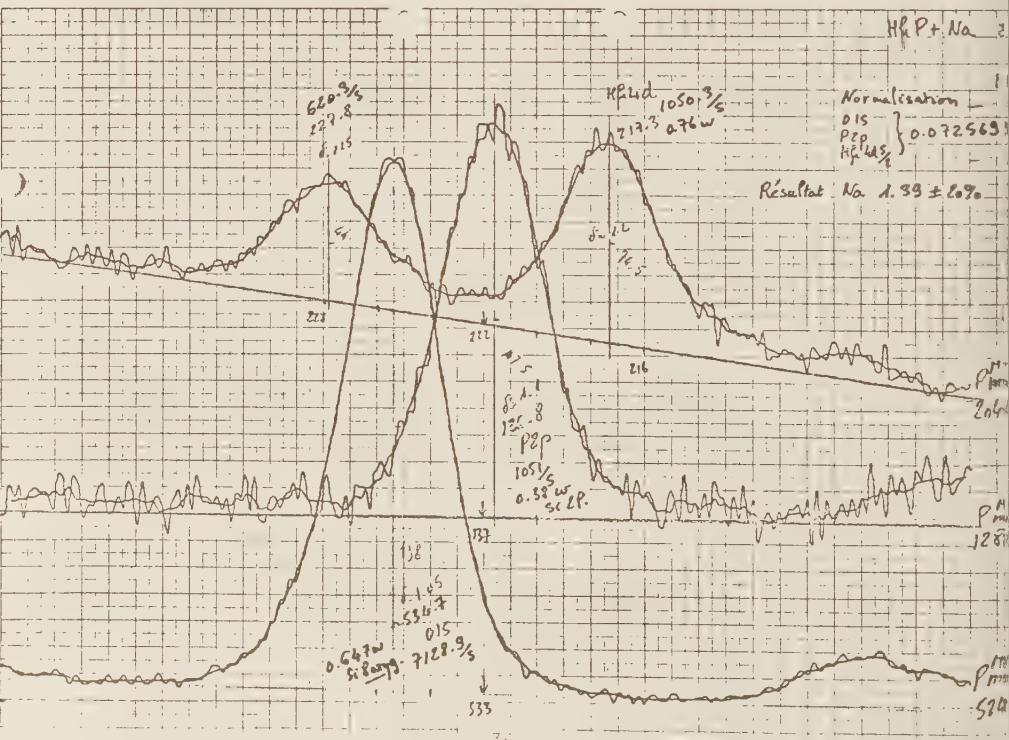
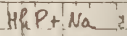


Tableau 3.5.-1.: Résultats ESCA des séries E82. (courbe de titration aller) et E85. (courbe retour).

composé	méq. NaOH ajoutés	phases présentes	Cst1	Cst2	énergie du pic Na1s (eV)	énergie du pic Na Auger (eV)	nombre d'atome de Na par Hf ESCA	Na FES ¹⁾ rapport Na ESCA
E 82.1	0	HfPH ₂	4,1	2,6				
E 82.2	0,1	HfPH ₂ -HfPHNa	4,8	2,3	1079,45	271,9	0,17	0,05
E 82.3	0,2	"	4,0	2,2	1078,85	271,3	0,35	0,05
E 82.4	0,3	HfPNaH-HfPNa ₂	4,0	2,4	1078,7	271,1	0,58	0,05
E 82.5	0,4	"	4,5	2,1	1079,35	271,75	0,75	0,10
E 82.6	0,5	HfPNa ₂	4,3	2,2	1079,1	271,45	0,89	0,11
E 82.7	0,6	"	4,1	2,3	1078,75	271,1	1,29	0,03
E 82.8	0,7	"	4,2	2,2	1078,9	271,2	1,34	0,09
	méq. HCl							
E 85.2	0,5	HfPNa ₂	4,0	1,8	1079,3	271,75	1,16	0,07
E 85.3	1,5	HfPNa ₂ -HfPNaH	4,5	2,2	1079,45	271,9	0,84	0,045
E 85.5	3,5	HfPNaH-HfPH ₂	4,7	2,1	1079,65	272,2	0,28	0,07
E 85.6	4,5	"	4,65	2,4	1079,5	271,95	0,16	0,01
E 85.7	5,5	HfPH ₂	4,6	2,5	1078,8	271,95	0,076	0,002

1) Na FES est le nombre d'atome de Na par Hf déterminé par dosage.

3.5. Spectroscopie ESCA.

Nous avons soumis à l'ESCA des poudres provenant de la titration (§ 3.6.) "en avant" par NaOH (série E82.; courbe (A), fig. 3.6.-1.) et de la titration "en retour" par HCl (série E85.; courbe (C), fig. 3.6.-1.). Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3.5.-1..

Rien de frappant ne transparaît de ces spectres, dont nous montrons celui de E82.8 à titre d'exemple (fig. 3.5.-1.). La position du pic Na1s reste comprise entre 1078,7 eV et 1079,7 eV, cette dispersion n'étant pas significative; celle du pic Na Auger est comprise entre 271,1 eV et 272,2 eV, ici non plus les écarts ne sont pas significatifs.

Cependant, nous pouvons relever dans le rapport Na FES / Na ESCA une tendance à la baisse de celui-ci, lorsque HfP est près d'être saturé par Na. Nous pouvons en expliciter que, si la fixation a lieu préférentiellement à la surface de HfP, le sodium doit pénétrer de plus en plus profondément; par conséquent le rapport se rapproche de 1, qui est le rapport idéal correspondant à une occupation homogène dans l'intérieur de HfP. Ce rapport passe de ca. 2,2 à ca. 1,5; il ne faut pas oublier non plus que ce rapport est très grossier.

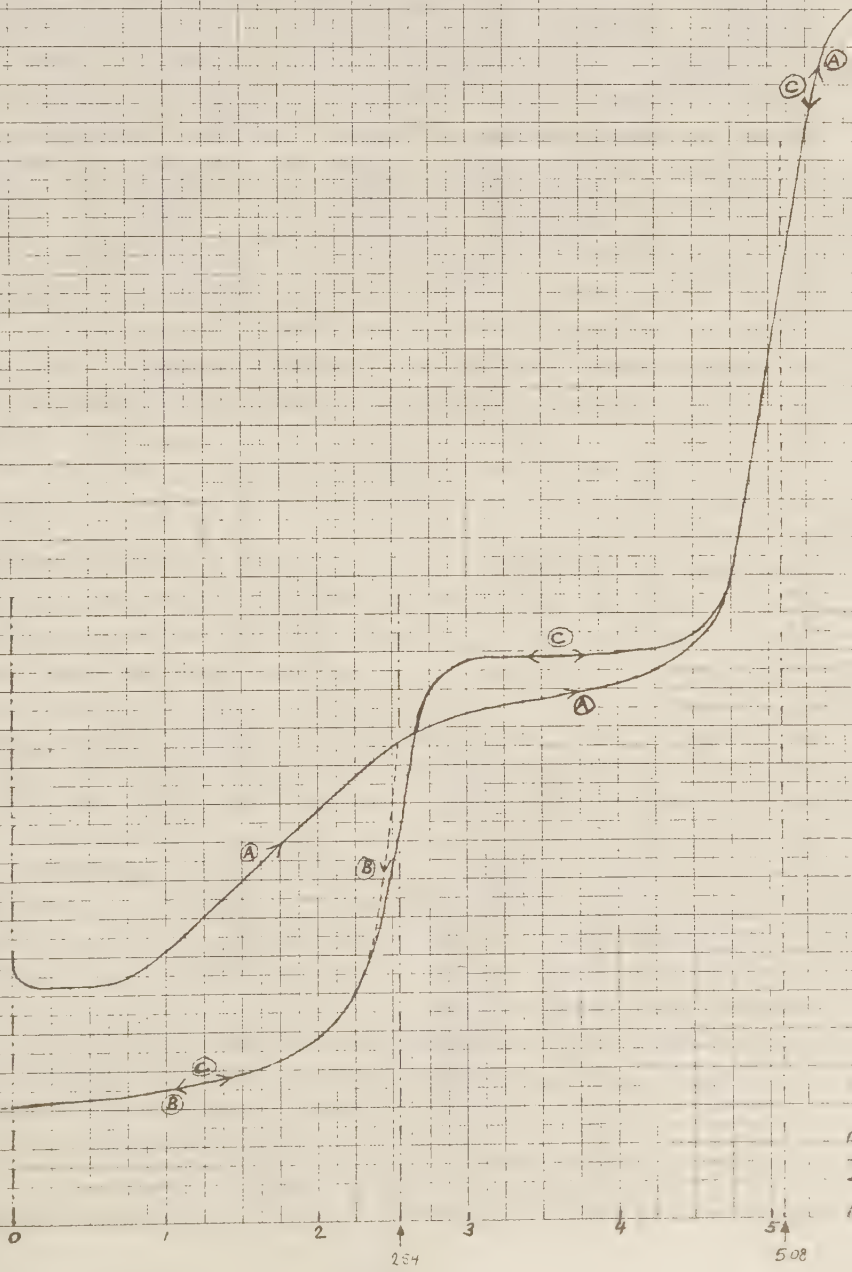
Le fait de n'avoir qu'un seul pic pour Na, indique bien que la fixation du cation est électrostatique, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de liaison privilégiée avec l'un ou l'autre des phosphates acides.

3.6. Courbes de titration (voir figure 3.6.-1.).

Ici transparaît une déviation du comportement de notre HfP par rapport à α -ZrP préparé d'après la méthode de Clearfield et Stynes, préparation devenue classique pour ce genre de composé.

Le trait principal est que la titration "en avant" représentée par la courbe (A) n'est pas macroréversible, mais microréversible. Ceci veut dire que la réversibilité n'a lieu que dans un domaine restreint d'un point quelconque de la courbe, tandis que la courbe (C) manifeste une réversibilité générale sur tout le

Fig. 36.-1.



parcours de cette courbe. En effet, sur cette dernière, il est possible d'effectuer un aller et retour autant de fois que l'on veut (tant que l'on ne change pas trop les paramètres physico-chimiques initiaux). L'allure de la courbe (A) rappelle les courbes de titrations des ZrP semicristallins (Harvie et Nancollas, 1970; Clearfield, Oskarsson et Oskarsson, 1972); la courbe (C) correspond bien aux courbes de titration de α -ZrP (Clearfield et Medina, 1971). La courbe (B), tant qu'elle ne joint pas la courbe (C), est aussi microréversible; pour ZrP, elle n'a pas d'équivalent. Sur la courbe (A), le point équivalent correspondant à la neutralisation du premier hydrogène échangeable est mal défini, contrairement au deuxième qui l'est très bien.

Il est possible ainsi de déterminer la capacité totale de notre échangeur, comme étant égale à 5,08 méq/g. La courbe (C), nous donne le même résultat, étant donné la superposition des deux courbes juste avant le deuxième point équivalent; en plus, nous avons nettement la position du premier point équivalent, dont la capacité y relative est de 2,54 méq/g, correspondant bien à la moitié de la capacité totale. Ces résultats sont en bon accord avec le calcul de la capacité totale théorique, égale à 5,15 méq/g.

Clearfield et Medina (1970) ont mis en évidence l'existence en solution d'un pentahydrate de α -ZrP monosodique et d'un trihydrate de α -ZrP disodique, de même qu'un octahydrate pour la phase dihydrogénée.

D'après ces considérations, nous pensons que l'existence des courbes microréversibles (A) et (B), et macroréversible (C) est à imputer à une différence dans le contenu en eau des phases résultant de l'échange H/Na. Ainsi, nous pouvons schématiser l'évolution de la titration de notre $\text{HfPH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ comme suit:

-Courbe (A) : la teneur en sodium et en eau augmente dans HfP pour aboutir à $\text{HfPNa}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (que le produit reste en solution ou qu'il soit séché sur CaCl_2 , le contenu en eau reste le même); au vu de l'allure mal définie du premier saut, nous n'avons sûrement pas de pentahydrate.

-Courbe (C) : puisqu'elle est superposable aux courbes de titration de α -ZrP, nous pouvons supposer que nous avons aussi un pentahydrate et un octahydrate. Nous aurions donc une entrée

d'eau parallèlement à l'entrée du proton, qui est d'ailleurs fortement hydraté, lors du remplacement du sodium. S'il nous avait été possible d'effectuer des diagrammes de poudres de ces phases hyperhydratées, nous n'aurions probablement pas mesuré d'augmentation de la distance entre-couche, elle serait demeurée voisine de 10 Å, distance mesurée pour le trihydrate disodique; ceci serait la conséquence d'un bilan thermodynamique favorable à une forte hydratation, plutôt qu'à un retour à une structure plus compacte. Inversément, le remplacement de l'hydrogène par le sodium s'accompagne très probablement d'une sortie d'eau; ainsi, quel que soit le sens du parcours sur la courbe, chaque point serait invariable dans son contenu en eau pour un rapport H/Na déterminé. La perte d'eau lors du séchage sur CaCl_2 serait irréversible.

3.7. Calcul de la constante d'équilibre thermodynamique.

Puisqu'il nous est facile d'obtenir des données expérimentales de HfP par la méthode batch, l'utilisation de la méthode de Gaines et Thomas, en vue d'une formulation de la thermodynamique lors d'une adsorption d'échange, nous a paru adéquate. Elle nous permet d'étudier l'équilibre entre une substance solide capable d'échanger des cations et d'adsorber du solvant d'une solution, mais incapable de fixer des anions (d'autres équilibres étant exclus de la présente étude). A l'origine, cette méthode a été développée pour l'étude d'adsorptions sur des argiles; nous allons voir maintenant quelle peut être sa contribution pour HfP.

Le but de cette formulation, rigoureusement thermodynamique dans son caractère, est d'utiliser un modèle défini uniquement en termes de quantités directement mesurables; ainsi nous définirons notre modèle simplement comme un échangeur capable d'adsorber du solvant et à l'intérieur duquel il existe une relation linéaire bien définie entre le nombre d'équivalents positifs et négatifs des espèces ioniques: un tel modèle est immédiatement utilisable pour des expériences macroscopiques.

Nous rappelons ci-dessous les équations principales qui sont à la base de cette formulation. Nous considérerons l'échange uniquement entre deux ions positifs, C1 et C2, avec des valences V1 et V2, respectivement. La capacité d'échange du solide est considérée comme constante, et il n'y a pas d'anions adsorbés. Ainsi nous choisirons comme variables indépendantes, du système solide-solution-vapeur, les ions positifs et le solvant.

Nous utiliserons les symboles suivants:

e caractérise le solvant
s " la phase solide
l " " " liquide
v " " " vapeur
° " l'état standard

ms est le nombre de mole dans la phase solide

ml " " " " " " " " " liquide

mv " " " " " " " " " vapeur

nl est le nombre de mole de soluté par kg de solvant (molalité)

La condition pour qu'il y ait équilibre dans un système isolé est, en termes d'énergie:

$$\partial E^s + \partial E^l + \partial E^v = 0 \quad (1)$$

Cet équilibre est conditionné par les contraintes sur les ions et le solvant:

$$\partial ms_{C1} + \partial ml_{C2} = 0 \quad (2)$$

$$\partial ms_{C2} + \partial ml_{C1} = 0 \quad (3)$$

$$V1 \partial ml_{C1} + V2 \partial ml_{C2} = 0 \quad (4)$$

$$\partial ms_e + \partial ml_e + \partial mv_e = 0 \quad (5)$$

Dans ces conditions est à inclure la constance de la capacité d'échange:

$$V1 \partial ms_{C1} + V2 \partial ms_{C2} = 0 \quad (6)$$

C'est une équation redondante par le fait qu'on ne tient pas compte

Ainsi, lorsqu'on considère une masse de solide portant un équivalent de sites d'échange, on a $ns_{C1} = V1ms_{C1}$, $ns_{C2} = V2ms_{C2}$ et $ns_{C1} + ns_{C2} = 1$.

Il est à noter que f_{C1} et f_{C2} n'ont pas le caractère de coefficients individuels d'activité ionique, mais sont en relation directe avec la combinaison des ions $C1$ et $C2$ avec l'échangeur, à l'intérieur d'une masse de composition bien définie.

En combinant les équations (7) et (9) à (12), on obtient l'expression suivante de la constante d'équilibre:

$$K = \frac{ns_{C2}^{V1} n_{C1}^{V2} f_{C2}^{V1} \gamma_{C1}^{V2}}{ns_{C1}^{V2} n_{C2}^{V1} f_{C1}^{V2} \gamma_{C2}^{V1}} = e^{\frac{V2\mu_{C1}^{so} - V1\mu_{C2}^{so} + V1\mu_{C2}^{lo} - V2\mu_{C1}^{lo}}{RT}} \quad (15)$$

et nous définirons la constante d'équilibre apparent K_m par la relation

$$K = K_m \cdot \frac{f_{C2}^{V1}}{f_{C1}^{V2}} \quad \text{où} \quad K_m = \frac{ns_{C2}^{V1} n_{C1}^{V2} \gamma_{C1}^{V2}}{ns_{C1}^{V2} n_{C2}^{V1} \gamma_{C2}^{V1}} \quad (15')$$

en d'autres termes, K_m regroupe des grandeurs directement accessibles par l'expérience.

Nous savons par le premier principe de la thermodynamique, que l'enthalpie libre G (à pression et température constantes) d'un mélange est donnée par $G = \sum_i (m_i \mu_i)$ (m est le nombre de moles du constituant i du mélange). En différenciant cette équation, nous obtenons $dG = \sum_i (m_i d\mu_i + \mu_i dm_i)$; et en combinant avec l'équation fondamentale $dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dm_i$, cette dernière devient $\sum_i m_i d\mu_i = -SdT + Vdp$, qui est l'équation de Gibbs-Duhem. A pression et température constantes, elle se réduit à $\sum_i m_i d\mu_i = 0$ qui implique que les variations des potentiels chimiques sont interdépendantes.

L'application de cette équation, à la phase solide contenant du solvant, permet la détermination des coefficients f et le calcul de la constante K à partir des données expérimentales appropriées. L'équation complète contient un terme pour chaque variable indépendante, c'est-à-dire pour chaque composant:

$$m_{sC1} d\mu_{C1}^s + m_{sC2} d\mu_{C2}^s + m_{se} d\mu_e^s = 0 \quad (16)$$

en fonction des n_s , (16) devient

$$n_{sC1} d \ln(n_{sC1} f_{C1})^{V2} + n_{sC2} d \ln(n_{sC2} f_{C2})^{V1} + V1V2 m_{se} d \ln a_e^s = 0 \quad (16')$$

où m_{se} se rapporte au contenu en solvant d'un équivalent d'échange du solide, et a_e^s est l'activité du solvant définie par

$$\mu_e^s = \mu_e^{s0} + RT \ln a_e^s.$$

Pour pouvoir intégrer l'expression (16'), nous définirons les états standards comme suit:

- pour le solvant, nous prendrons μ_e^{l0} de sorte que $a_e^l = 1$ pour le solvant pur et $\mu_e^{s0} = \mu_e^{l0} = \mu_e^{v0}$; l'activité du solvant sera ainsi la même dans chaque phase.

- le solide sera considéré comme portant une seule espèce d'ion, en équilibre avec une solution infiniment diluée de cet ion, de sorte que, pour $ns_{C1} = 1$, $a_e = 1$ et $f_{C1} = 1$; pour $ns_{C2} = 1$, $a_e = 1$ et $f_{C2} = 1$.
 - les états standards de la phase liquide seront ceux utilisés habituellement, c'est-à-dire, lorsque la solution est infiniment diluée, les activités des ions tendent vers les molalités correspondantes.

L'étape suivante de cette formulation du calcul de la constante d'équilibre concerne l'intégration de l'équation (16'). Etant donné qu'aucun nouveau concept physico-chimique n'intervient, nous nous permettrons d'abréger et de simplifier l'aboutissement mathématique de cette démonstration. Pour ceci, il convient de nous placer dans les conditions mêmes de nos expériences:

- 1) Nous travaillons dans des conditions isothermes correspondant à une force ionique quasi constante de la solution.
- 2) C1 étant H^+ et C2 Na^+ , $V1 = V2 = 1$; le solvant est l'eau.
- 3) Si nous considérons que la phase vapeur obéit à la loi des gaz parfaits, l'activité du solvant sera déterminée par le rapport à l'équilibre des pressions de vapeur de la solution et du solvant pur: $a_e^1 = p/p_0 = 0,996646$ dans NaCl 0,1 molaire (Robinson et Stokes).

Ainsi, l'équation finale se résumera à

$$\log K \approx (n_2 - n_1) \log a_e + \int_0^1 \log K_m \cdot dn_{Na} \quad (17)$$

et où nous pouvons négliger le premier terme, car $(n_2 - n_1) \log a_e \approx 0$, dans nos conditions (erreur $< 2\%$ sur $\log K$).

Pratiquement, $\log K$ exprime la valeur moyenne de $\log K_m$ entre $ns_{Na} = 0$ et $ns_{Na} = 1$, et le rapport des coefficients f reflète la déviation de K par rapport à K_m .

L'utilisation de l'équation (17), nous a donc permis de calculer les différentes constantes d'équilibre thermodynamique relatives aux courbes A, B et C de titration. Sur les graphiques (figures 3.7.-1. à 3.7.-5.) nous avons reporté les pK_m en fonction de ns_{Na} (en trait plein) et les pK (en pointillé); les points correspondants sont listés dans les tableaux respectifs (tableaux 3.7.-1. à 3.7.-5.)

Dans le tableau ci-dessous, nous avons rassemblé les résultats obtenus (pK et ΔG° correspondants), de même que ceux de $-ZrP$ (Clearfield et Médina, 1971).

		$pK(1)$	$\Delta G^\circ(1)$	$pK(2)$	$\Delta G^\circ(2)$
HfP (22°)	courbe A	2,7	3,6	4,8	6,5
	courbe B	1,3	1,8		
	courbe C	1,2	1,6	5,0	6,7
α -ZrP (25°C)	courbe A	1,8	2,5	4,8	6,5
	courbe C	-	-	4,7	6,4

Les ΔG° sont données en Kcal/mole, calculés d'après la formule $\Delta G^\circ = -RT \ln K$, $R = 1,9872 \times 10^{-3}$ Kcal/mole*degré, $T = 295$ degrés K.

Le $pK(1)$ de la courbe A est plus du double de ceux des courbes B et C, tandis que les $pK(2)$ sont proches. L'écart du premier est témoin d'une affinité plus faible pour Na^+ , ceci allant de pair avec les contraintes plus élevées se produisant à l'écartement des couches de HfP. Pour B et C, l'hydratation de HfP étant supérieure et la distance intercouche plus grande, l'acidité en serait accrue et l'échange d'autant plus facile (voir notre discussion du § 3.6.).

Tableaux 3.7.-1. à 3.7.-5.

Signification des symboles utilisés en tête des colonnes:

- DH correspond au nombre d'équivalent de NaOH ajouté en solution pour la titration en avant;
- H correspond au nombre d'équivalent de HCl ajouté en solution pour la titration en retour;
- RRNA correspond au nombre d'équivalent de Na^+ fixé par 100 mg de $\text{Hf}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- PKM correspond au log négatif de la constante d'équilibre apparent;
- PH est le pH des solutions;
- RNA correspond à la fraction molaire en Na^+ de l'échangeur;
- RH correspond à la fraction molaire en H^+ de l'échangeur.

Chaque nombre imprimé autre que PH et PKM est précédé de 0,...

Tableau 3.7.-1.

COURSE A	COURSE A	COURSE A	COURSE A	COURSE A	COURSE A	COURSE A	COURSE A
OH	PPM	PH	RNA	RH			
00000000	4 087	3 4	016	984			
00000625	3 602	3 1	025	975			
00001250	3 277	3 1	049	951			
00002500	2 933	3 1	098	902			
00003750	2 733	3 1	148	852			
00005000	2 582	3 1	197	803			
00006250	2 477	3 1	246	754			
00007500	2 469	3 2	295	705			
00008125	2 419	3 2	320	680			
00008750	2 421	3 2	344	656			
00009375	2 424	3 3	369	631			
00010000	2 449	3 4	394	606			
00011250	2 431	3 5	443	557			
00012500	2 605	3 7	492	508			
00013750	2 619	3 8	541	459			
00015000	2 732	4 0	591	409			
00016250	2 742	4 1	640	360			
00017500	2 846	4 3	689	311			
00018750	2 841	4 4	738	262			
00020000	2 923	4 6	787	213			
00021250	2 942	4 8	837	163			
00022500	2 901	4 9	886	114			
00023750	2 733	5 0	935	065			
00025000	2 255	5 2	984	016			
00025250	1 845	5 2	994	006			

LA CONSTANCE D EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE VAUT PY(1) = 2 688

↑ pK_m Échange $HfPH_2 \rightarrow HfPNaH$ (courbe (A))

Fig. 3.7.-1.

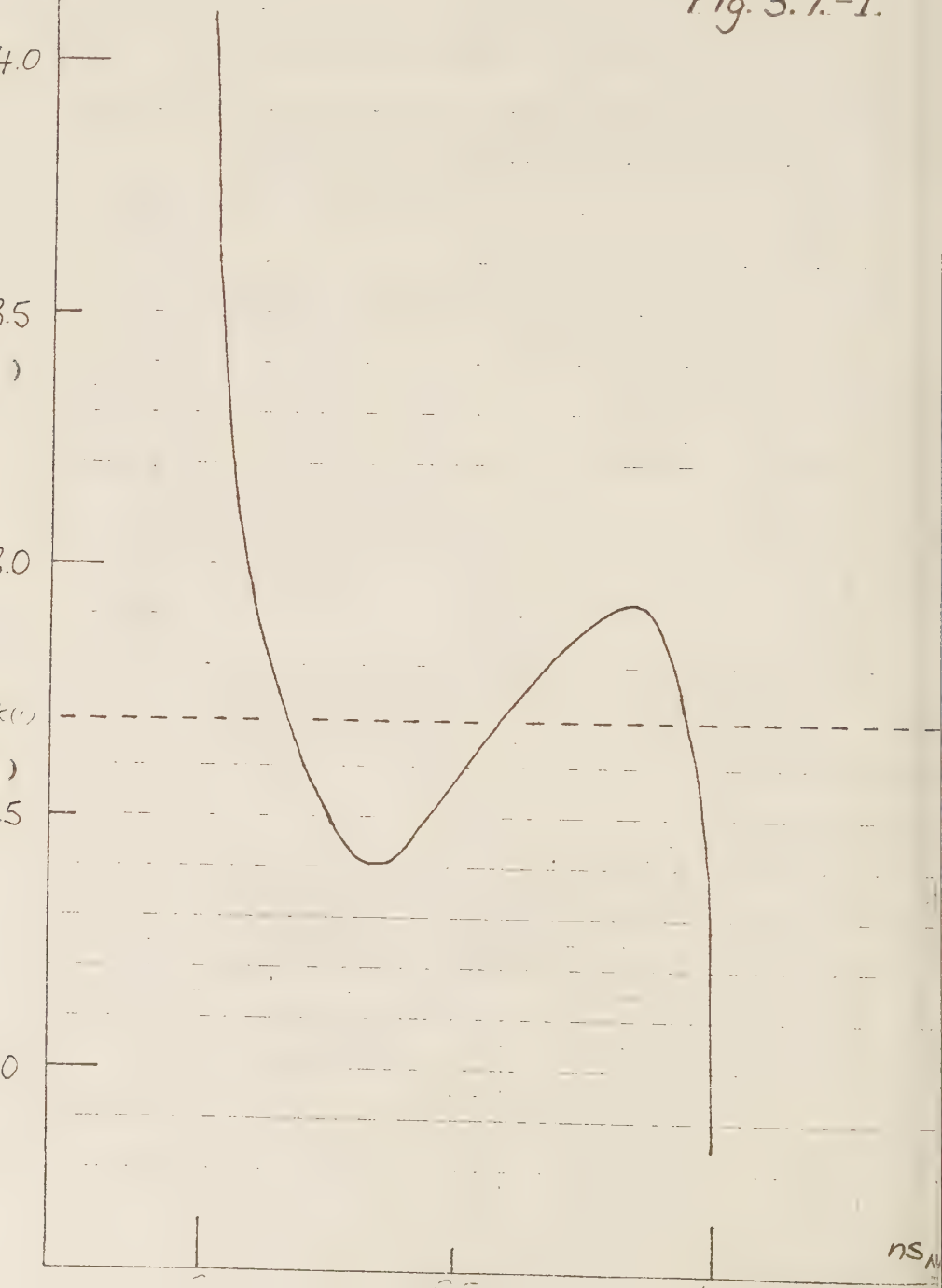


Tableau 3.7.-2.

COURBE A	COURBE B	COURBE C	COURBE D	COURBE E	COURBE F
PH	PH	PH	PH	PH	PH
000-1-100	1-14	2-2	RN6	001	001
000-1-100	2-176	3-2	004	002	002
000-1-100	3-15	4-2	014	982	982
000-1-100	4-102	5-2	024	976	976
000-1-100	5-226	6-2	033	967	967
000-1-100	6-110	7-2	083	917	917
000-1-100	7-147	8-2	132	868	868
000-1-100	8-115	9-2	181	819	819
000-1-100	9-802	0-2	230	770	770
000-1-100	4-801	1-2	280	720	720
000-1-100	4-708	2-2	329	671	671
000-1-100	4-619	3-2	378	622	622
000-1-100	4-532	4-2	427	573	573
000-1-100	4-547	5-2	476	524	524
000-1-100	4-460	6-2	526	474	474
000-1-100	4-474	7-2	575	425	425
000-1-100	4-377	8-2	624	376	376
000-1-100	4-276	9-2	672	327	327
000-1-100	4-182	0-2	722	278	278
000-1-100	4-140	1-2	772	228	228
000-1-100	4-289	2-2	821	179	179
000-1-100	5-142	3-2	870	130	130
000-1-100	5-135	4-2	895	105	105
000-1-100	5-101	5-2	919	981	981
000-1-100	5-101	6-2	969	931	931
000-1-100	6-114	7-2	978	882	882
000-1-100	6-126	8-2	982	833	833

10. POSITION E D'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE VARI

PK(2) = 4 765

échange $HfPNaH \rightarrow HfPNa_2$ (courbe (A))

5.5

5.0

4.5

4.0

3.5

3.0

Fig. 3.7.-2.

ns_{Mn}

pK_m échange $H_2PNaH \rightarrow H_2PH_2$ (courbe (B))

Fig. 3.7.-3.

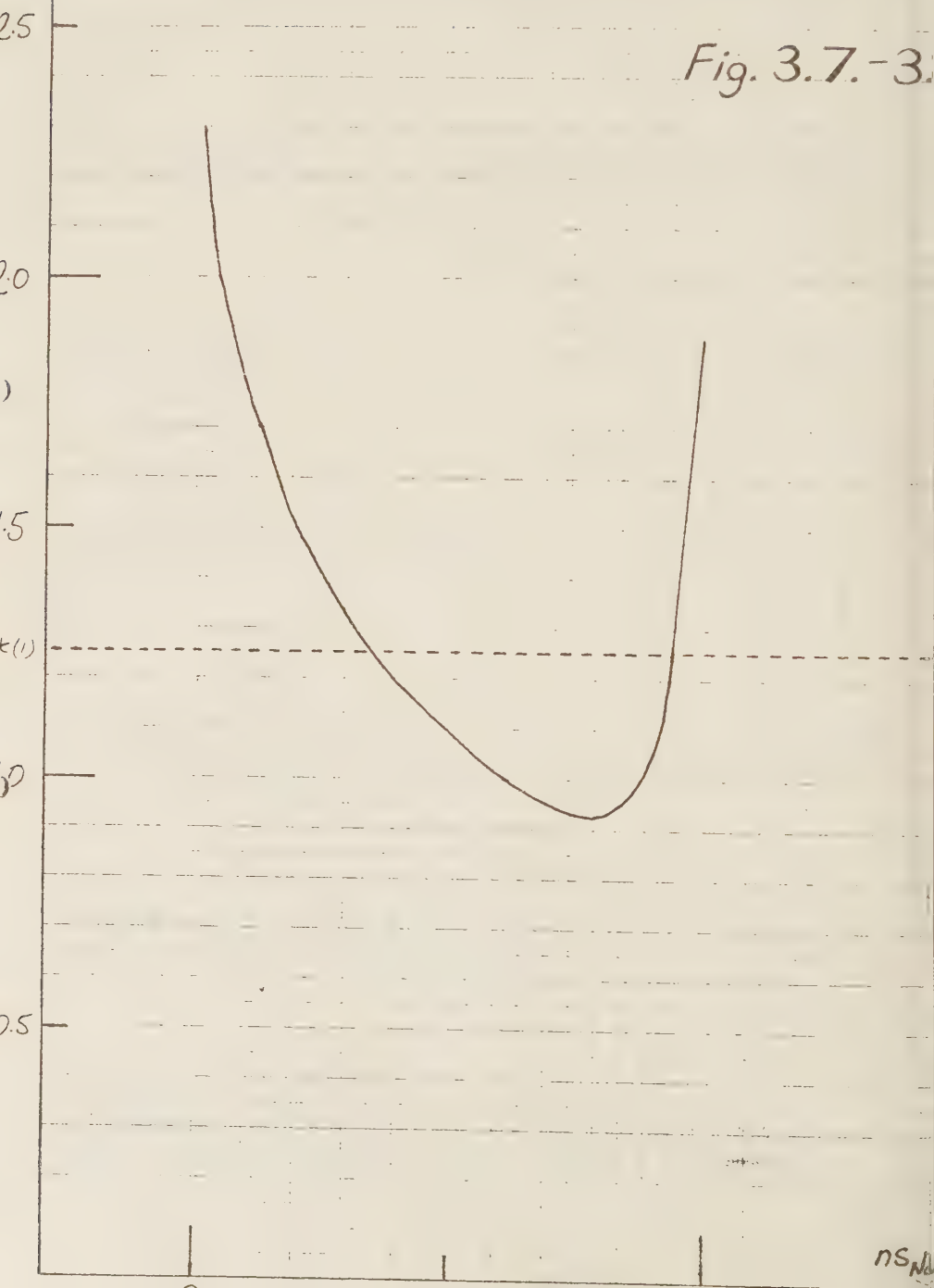


Tableau 3.7.-4.

COURBE C	PH	RM	RM	PH	RNA	RH
0005020	0000000	0000025	2.304	1.4	010	990
0005020	0000000	0000050	2.108	1.5	020	980
0005020	0000000	0000100	1.999	1.7	039	961
0005020	0000000	0000175	1.902	1.9	069	931
0005020	0000000	0000250	1.793	1.9	098	902
0005020	0000100	0000330	1.697	2.0	130	870
0005020	00000875	0000340	1.682	2.0	134	866
0005020	0000375	0000370	1.639	2.0	146	854
0005755	0000675	0000400	1.600	2.0	157	843
0005755	0000500	0000440	1.550	2.0	173	827
0005455	0000375	0000470	1.535	2.0	185	815
0005730	0000250	0000520	1.481	2.0	205	795
0005205	0000125	0000570	1.460	2.0	224	776
0005020	0000000	0000620	1.422	2.0	244	756
0004955	0000125	0000670	1.387	2.1	264	736
0004830	0000250	0000720	1.354	2.1	283	717
0004705	0000375	0000775	1.319	2.1	305	695
0004580	0000500	0000840	1.277	2.1	331	669
0004475	0000625	0000910	1.244	2.1	358	642
0004350	0000750	0001000	1.189	2.1	394	606
0004200	0000875	0001065	1.173	2.1	419	581
0004025	0001000	0001130	1.127	2.2	457	543
0003900	0001125	0001250	1.105	2.2	492	508
0003775	0001250	0001350	1.066	2.2	531	469
0003650	0001375	0001450	1.027	2.3	571	429
0003525	0001500	0001560	989	2.3	614	386
0003400	0001625	0001680	950	2.3	661	339
0003275	0001750	0001750	966	2.4	689	311
0003150	0001875	0001875	941	2.5	738	262
0003025	0002000	0002000	923	2.6	787	213
0002900	0002125	0002125	952	2.8	837	163
0002775	0002250	0002250	1.021	3.0	886	114
0002650	0002375	0002375	1.133	3.4	935	065
0002525	0002500	0002475	1.291	4.0	974	026
0002400	0002625	0002500	1.185	4.1	984	016
0002275	0002750	0002525	905	4.2	994	006

pK_m Échange $HfPNaH \rightarrow HfPH_2$ (courbe C)

Fig. 3.7-4.

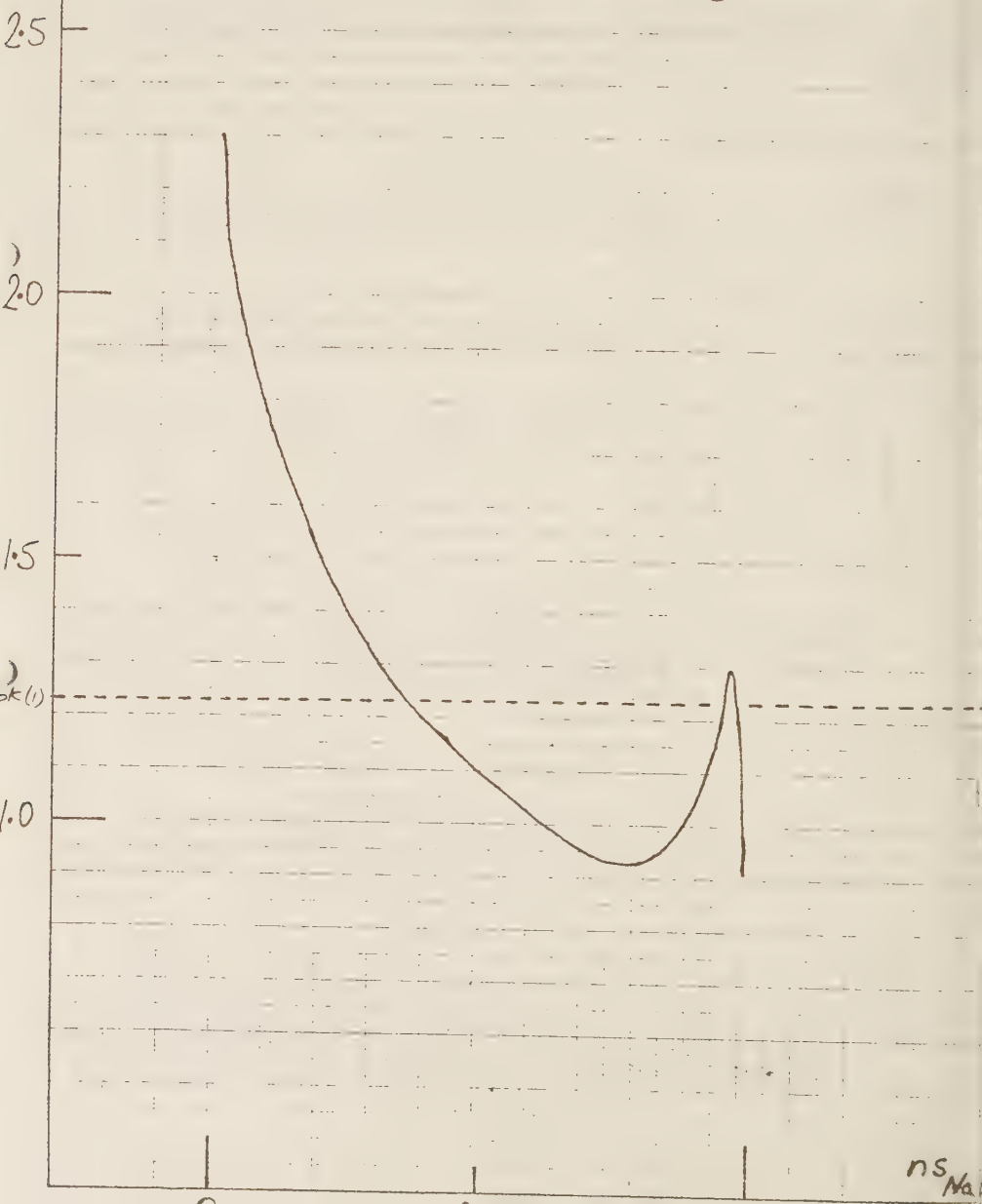
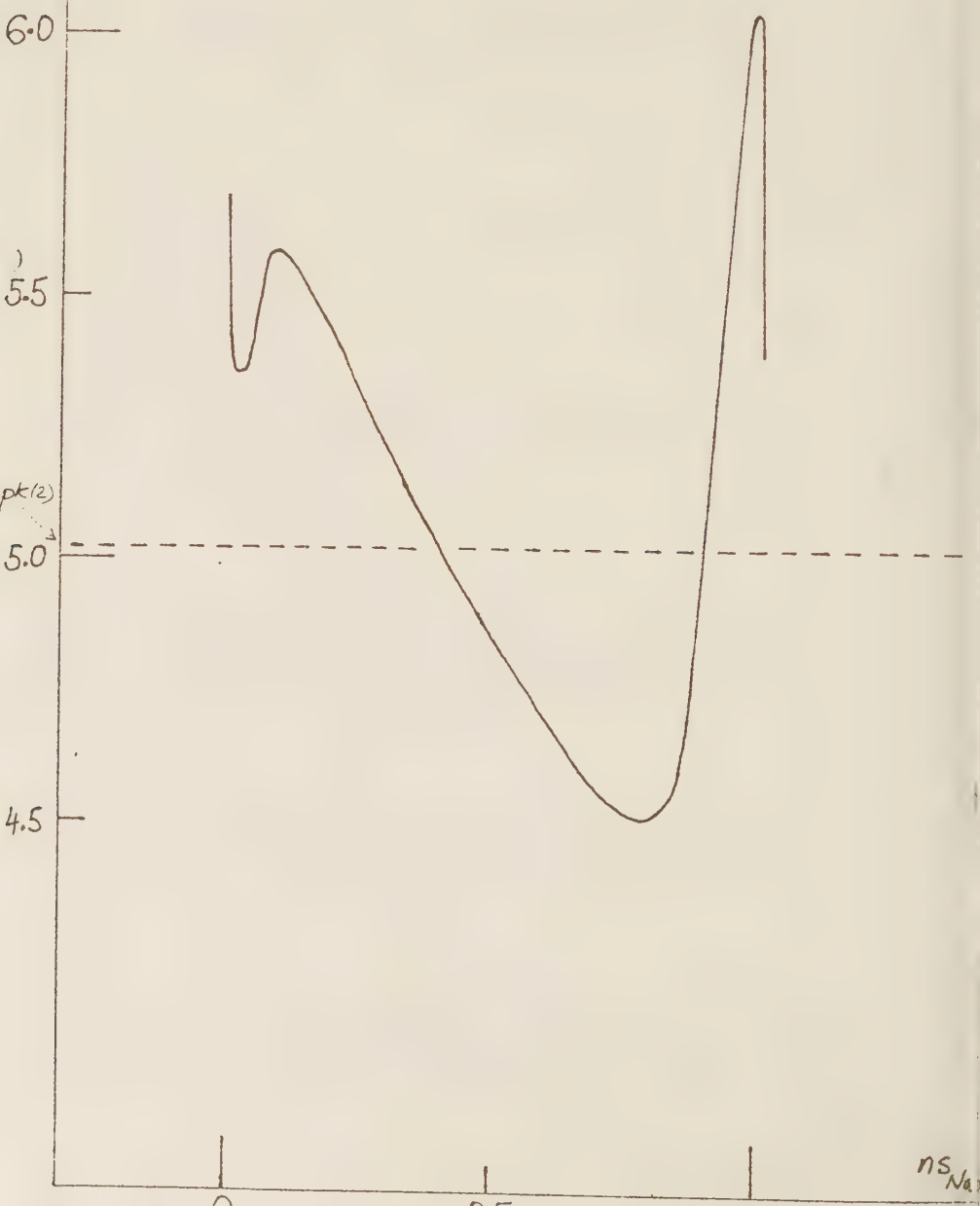


Tableau 3.7.-5.

[illegible]

pK_m échange $HfPNaH \rightarrow HfPNa_2$ (courbe C)

Fig. 3.7.-5.



3.8. Titration de HfP par le baryum.

Pour compléter l'étude du comportement de HfP en présence de Na^+ , nous avons procédé à la titration de HfPH_2 par $\text{Ba}(\text{OH})_2$ en milieu BaCl_2 0,1N. Nous avons choisi le baryum car la solubilité de son hydroxyde est supérieure à celles des autres éléments bivalents (en particulier à celles des alcalino-terreux). Le mode opératoire est identique à la titration par le sodium.

La titration par un élément bivalent n'amène qu'un saut de pH, contrairement à la titration par Na^+ , où nous en avons 2. Nous avons donc un Ba^{++} par cavité zéolitique, c'est-à-dire par deux groupements phosphates (différents). Ce saut correspond de nouveau à la saturation quasi complète (5,1 méq/g de HfP) de notre HfP par Ba^{++} . Comme pour le sodium, la courbe de titration aller ne correspond pas à la courbe retour. De nouveau, la première est microréversible et celle retour macroréversible.

Nous avons vérifié d'une part si nous obtenions la même capacité totale (courbe 2 heures), et d'autre part nous avons étudié la variation du pH au cours du temps, dans la courbe aller, sachant que la fixation des méq de Ba^{++} n'est pas linéaire avec l'adjonction des méq de OH^- .

Dans le tableau 3.8.-1., nous avons relevé les pH correspondant aux différentes adjonctions de OH^- :

Tableau 3.8.-1.: titration aller.

méq OH^- ajoutés	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH
0	5,9	3,2	3,2	3,1	3,1	2,8	2,9
1	12,0	2,8	2,7	2,7	2,6	2,5	2,5
2	12,3	2,4	2,4	2,4	2,4	2,2	2,3
3	12,5	2,3	2,2	2,2	2,2	2,1	2,1
4	12,6	5,6	5,2	2,2	2,2	2,1	2,1
5	12,7	11,7	11,4	11,1	6,9	6,5	6,3
6	12,7	12,1	12,1	12,0	11,9	11,4	11,3
7	12,8	12,3	12,3	12,2	12,2	11,1	10,9

Dans le tableau 3.8.-2., nous avons rassemblé les résultats des dosages du contenu en baryum de HfP, relatifs aux méq de OH^- ajoutés. Il s'agit de la détermination, par spectrophotométrie de flamme à 553,5 nm, du baryum restant en solution après deux heures d'échange. A ce tableau, nous avons adjoint les pH de la courbe retour (mesure après deux heures d'agitation); nous avons effectué des essais pour des temps de contact supérieurs (jusqu'à 24 heures), ces points restent invariables.

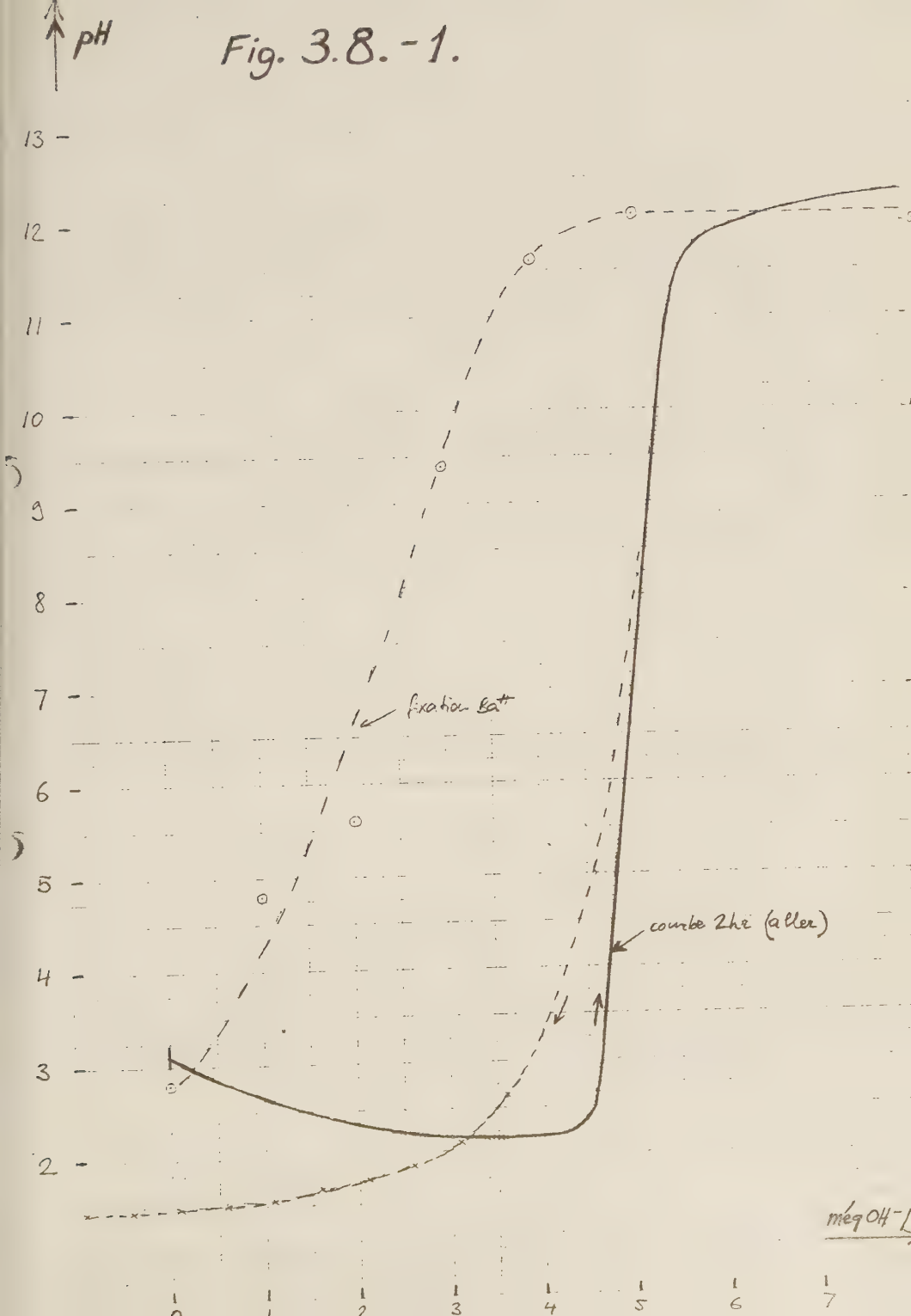
Tableau 3.8.-2.: dosage de Ba^{++} et titration en retour.

courbe aller		courbe retour		courbe retour	
még OH^- ajoutés	még Ba^{++} fixés	még HCl ajoutés	pH	még HCl ajoutés	pH
0	0,4	0	6,2	4,5	1,5
1	1,4	0,5	5,0	5,0	1,5
2	1,8	1,0	5,3	5,5	1,4
3	3,7	1,5	2,6	6,0	1,4
4	4,8	2,0	2,1	6,5	1,4
5	5,0	2,5	1,9	7,0	1,4
6	5,1	3,0	1,8	8,0	1,4
7	5,1	3,5	1,7	9,0	1,3
		4,0	1,6	10,0	1,3

De la courbe aller (voir graphique, figure 3.8.-1.), nous pouvons mettre en évidence les points suivants:

- 1) Pour 0 milliéquivalent de OH^- ajouté, nous avons 0,4 milliéquivalent de Ba^{++} fixé, celui-ci provenant de la présence de BaCl_2 0,1 N en solution.
- 2) Pour les points avant le saut de pH, le Ba^{++} fixé provient de BaCl_2 déjà en solution et du $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ajouté. Le nombre de milliéquivalent de Ba^{++} fixé, et par conséquent le nombre de milliéquivalent de H^+ libéré, est supérieur au nombre de milliéquivalent de OH^- introduit. Par conséquent, le pH baisse jusqu'à ce que l'échangeur soit saturé par Ba^{++} .
- 3) Au point équivalent, l'excès de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ajouté neutralise l'excès de H^+ resté en solution et le saut se produit.

Fig. 3.8.-1.



4.1. Introduction.

Nous résumons ci-dessous les tendances générales de l'échange d'ion entre HfPH_2 et des solutions de nombreux cations. Parmi ceux-ci, nous avons choisi des cations monovalents (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+), bivalents (Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} ; Fe^{++} , Co^{++} , Ni^{++} ; Pb^{++} , Cd^{++}), et trivalents (La^{+++} , Cr^{+++} , In^{+++} , Fe^{+++}).

4.1.1. Conditions expérimentales.

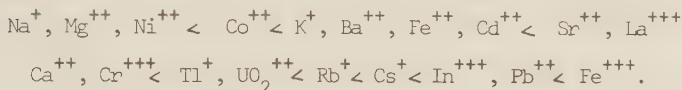
A 250 mg de HfPH_2 , placés dans un flacon en polyéthylène de ca. 20 ml., nous ajoutons une solution 0,01 M en cation et 0,01 M en acide. Nous agitons l'ensemble pendant 16 h et à une température de $22^\circ\text{C} \pm 1^\circ$. Dans la mesure du possible, nous avons choisi les nitrates et l'acide nitrique, pour éviter la formation éventuelle de complexes, sinon les chlorures et l'acide chlorhydrique, ou le sulfate et l'acide nitrique (le cas pour In^{+++}). Des temps plus longs n'améliorent pas la fixation, le coefficient de partage des cations reste constant. Par centrifugation, nous séparons les phases solide et liquide pour analyse. La proportion de cations fixés a été déterminée par différentes techniques selon la nature du cation. Pour la phase solide, nous avons utilisé :

- la spectrométrie photoélectronique;
- le comptage de traceurs radioactifs (^{22}Na , ^{210}Pb et ^{115}Cd) directement sur l'échangeur séché à l'air ;
- la spectrométrie de flamme, l'absorption atomique et la polarographie sur les éluats obtenus par lavages répétés avec HCl 6M ou HNO_3 6 M.

Dans la phase liquide, nous avons mesuré le pH avant et après échange. Le contenu en cations a été analysé par les mêmes méthodes que précédemment. Nous avons déterminé la quantité de phosphate présent dans les solutions par la méthode du vanado-molybdate.

4.1.2. Résultats.

Les résultats que nous discuterons sont une moyenne de 3 à 6 échanges en batch par élément. Le pH, entre le début et la fin de l'échange, est généralement compris entre 2,0 et 1,9 (exceptions : Pb^{++} , In^{+++} , Fe^{+++} où $1,6 \leq \text{pH} \leq 2,0$). Ainsi, nous avons obtenu la séquence générale suivante :



Apparemment, cette séquence ne semble suivre aucune tendance particulière : nous trouvons des cations monovalents ou bivalents en début et fin de liste, les trivalents apparaissent entre le milieu et la fin. Cependant, pour mieux expliciter le comportement de ces cations, nous allons étudier leur distribution, d'après leurs charges et leurs dimensions, dans les pages qui suivent. Mais d'abord, le résumé des séquences d'après les charges :

Monovalents : $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Tl}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$

Bivalents, alcalino-terreux : $\text{Mg}^{++} < \text{Ba}^{++} < \text{Sr}^{++} < \text{Ca}^{++}$

autres : $\text{Ni}^{++} < \text{Co}^{++} < \text{Fe}^{++}, \text{Cd}^{++} < \text{UO}_2^{++} < \text{Pb}^{++}$

Trivalents : $\text{La}^{+++} < \text{Cr}^{+++} < \text{In}^{+++} < \text{Fe}^{+++}$.

4.2. Eléments monovalents : Na, K, Rb, Cs et Tl

4.2.1. Dosages.

D'après les coefficients de partage P (P étant défini comme le rapport entre le nombre de millimole de cation par gramme de $\text{Hf}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et le nombre de millimole de cation par millilitre de solution), il ressort que celui-ci augmente parallèlement à l'accroissement du rayon ionique cristallin des cations fixés. Pour $\alpha\text{-ZrP}$, Clearfield et Stynes ont trouvé un comportement

inverse, c'est-à-dire que Na^+ et K^+ sont fixés en milieu acide, tandis que Rb^+ et Cs^+ ne le sont pas. Pour ZrP et HfP amorphes, Riedel a relevé une séquence similaire à celle de notre produit. Nous avons reporté dans le tableau 4.2.1. nos résultats et ceux de Riedel ; ses données sont relatives à un milieu 0,1 N en nitrate d'ammonium, la concentration en cation se situe entre 10^{-4} et 10^{-3} molaire et il utilise 200 mg d'échangeur pour 10 ml de solution.

Tableau 4.2.-1.

cation fixé	rayon ionique (Pauling)	P notre HfP	P HfP Riedel	P ZrP Riedel
Na^+	0,95 $\text{\AA}$	1,67	10	4,3
K^+	1,33	3,01	21	28
Rb^+	1,48	4,94	90	75
Cs^+	1,69	9,38	331	336
Tl^+	1,40	4,44	-	-

D'après ce tableau, nous remarquons donc le parallélisme entre les coefficients de partage P et le rayon ionique, et aussi le comportement très proche des ZrP et HfP amorphes de Riedel. Nous savons des diagrammes de poudre (voir paragraphe 2.2. et 3.3.) que notre HfP a la même structure cristalline que α -ZrP, or il transparaît ici une fois de plus (voir paragraphe 3.6.) un comportement divergent. La raison de cette déviation, qui reflète une situation intermédiaire entre un produit amorphe et cristallin, est à imputer à la dimension des grains de notre HfP :

celle-ci est environ un dixième de micron, alors que pratiquement tous les α -ZrP étudiés dans la littérature sont jusqu'à 100 fois plus gros. Par conséquent, les propriétés "mécaniques" sont nettement différentes, ce qui pourrait rendre compte, du moins pour une bonne

part, de la différence des propriétés d'échange d'ion entre les deux dérivés phosphatés. Nous avons donc relevé que le coefficient de partage P augmente inversement au rayon ionique hydraté de l'élément fixé. Ceci nous laisse supposer que l'échange se produit globalement à l'état hydraté, et nous pouvons rejoindre les conclusions de Baetslé (1963) : celui-ci constate l'existence d'une relation linéaire, entre le rayon ionique cristallin et les entropies d'échange, qui serait la conséquence d'un échange entre un proton, lié par covalence à un groupement phosphate, et un alcalin non hydraté, mécanisme résultant de la structure du matériel étudié. Nous pouvons visualiser le processus comme suit : les cations hydratés, pénétrant dans l'échangeur, réagissent avec les protons liés aux phosphates ; il y aurait alors transfert de la sphère de solvation sur les protons libérés.

4.2.2. ESCA et titrations.

Les résultats fournis par les spectres ESCA (voir figures 4.2.1. à 4.2.5.) sont relevés dans le tableau 4.2.-2.. A cause de la faible fixation des cations dans HfP, leurs signaux sont peu distincts du bruit de fond ; ceci rend délicat la détermination, d'une part de la position, d'autre part de l'amplitude des pics. Cependant, cette technique d'avant-garde met en relief une particularité intéressante : c'est l'excès de cation par atome de hafnium par rapport au dosage par spectrophotométrie de flamme ou par comptage (voir le rapport B/A du tableau 4.2.-2.). Comme la spectroscopie ESCA ne donne des informations que dans une épaisseur de ca. 20 Å des surfaces analysées (voir principe au paragraphe 1.3.), nous avons une indication claire que la fixation s'effectue essentiellement en surface. Le rapport B/A est compris entre 4,4 et 6,8 pour les alcalins, mais, malheureusement, nous n'avons pas pu déterminer de séquence significative. La valeur de 3,91 pour Tl^+ est inférieure à celles des alcalins, car, le rapport signal/bruit étant plus favorable, l'amplitude du pic est mieux définie que celles des alcalins.

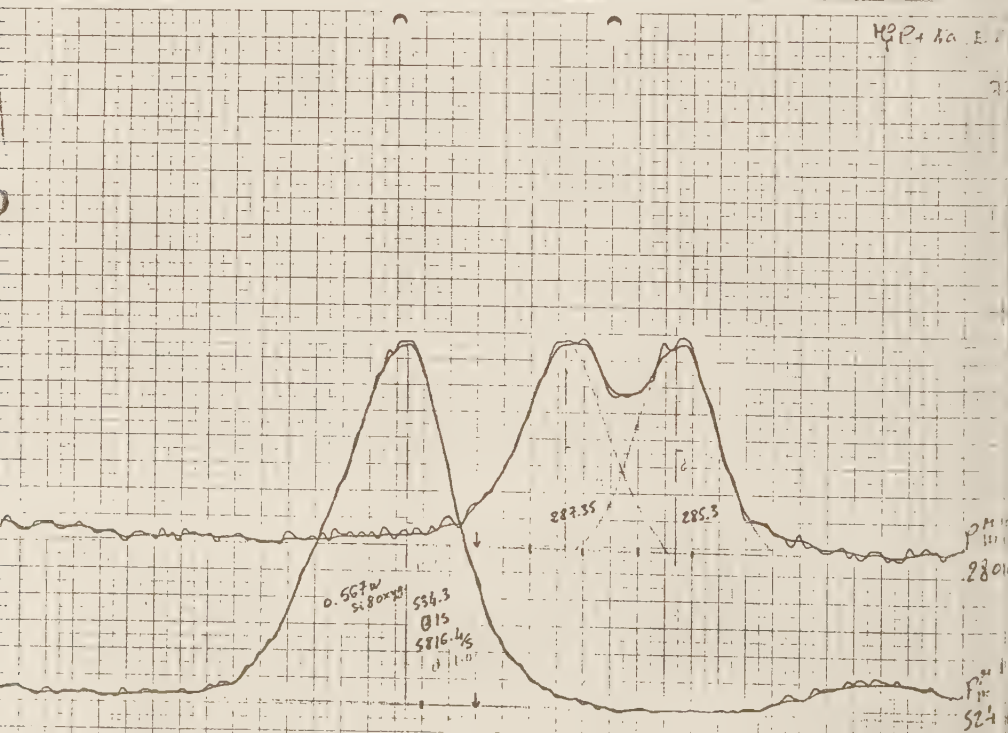
Les titrations révèlent un excès de protons libérés (voir tableau 4.2.-2.), si l'on se réfère au modèle d'échangeur d'ions comme nous l'avions défini lors des titrations par le sodium (voir paragraphe 3.7.) et le calcul de la constante d'équilibre thermodynamique. Le réactif au

vanadomolybdate met en évidence la présence de l'anion phosphate (ca. une micromole par 10 ml de surnageant) en solution ; celui-ci provient soit d'une légère hydrolyse de HfP, soit simplement de la libération d'acide phosphorique retenu dans les mailles de l'échangeur lors de sa synthèse.

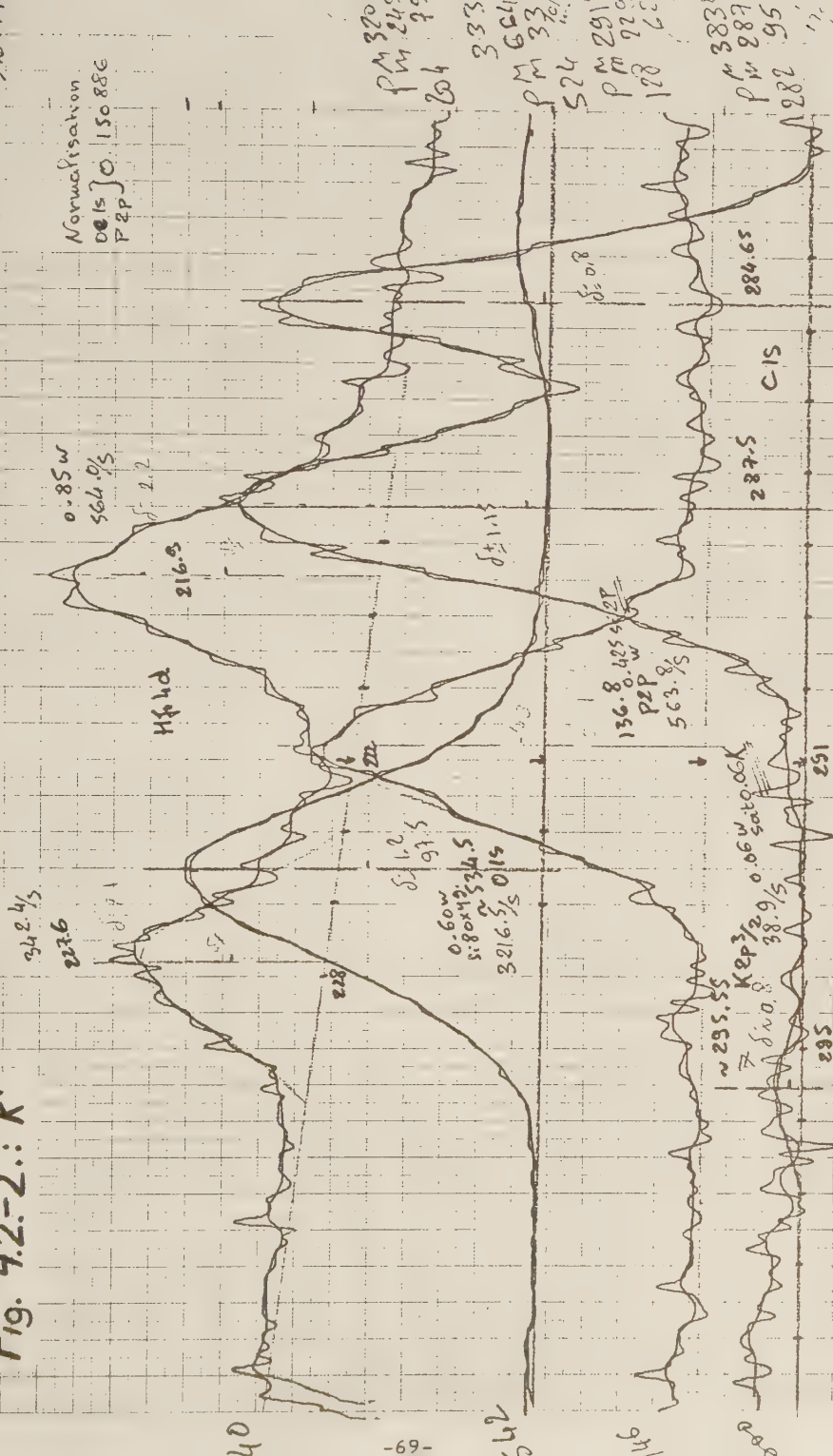
Tableau 4.2.-2

Elément	Na	K	Rb	Cs	Tl
mole cation = A mole Hf par dosage	0,0063	0,0110	0,0173	0,0299	0,0160
mole cation = B mole Hf par ESCA	ca. 0,042	ca. 0,06	0,117	0,131	0,063
rapport $\frac{B}{A}$	6,67	5,45	6,76	4,38	3,91
Cst 1(eV) Cst 2(eV)	4,7 2,65	5,35 2,5	4,2 2,45	4,5 2,75	4,6 2,9
énergie du pic (eV)	1s : 1075? et 1080? (incertain)	2p3/2: 300,9	3p3/2: 244,8? et 3p1/2: 253,5? (incertain)	3d 5/2: 731,5	4f7/2 : 126,7
éa H ⁺ libéré $\times 10^{-6}$	12	17	20	34	16
pot final	1,9-2,0	1,9-2,0	1,9-2,0	1,9-2,0	1,9-2,0

Normalisation
C15] 0.078091
P2p]
Ratios: 1H α : 2P: 80
: 0.04

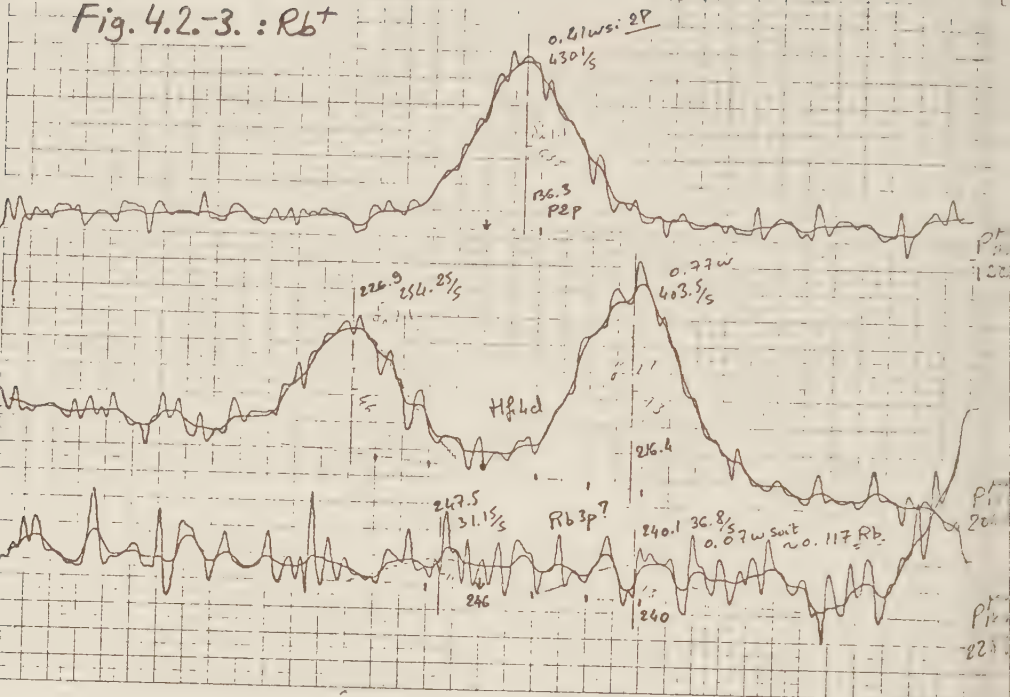


F13-2 5.6



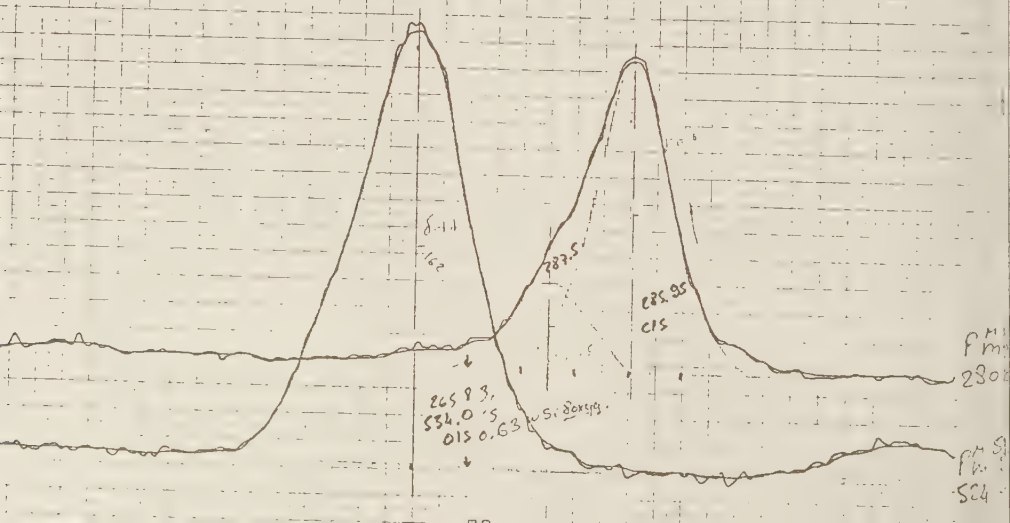
KRP+

Fig. 4.2-3. : Rb⁺



KRP+ Rb
E12

Normalisation
OB
POP } 0.190259



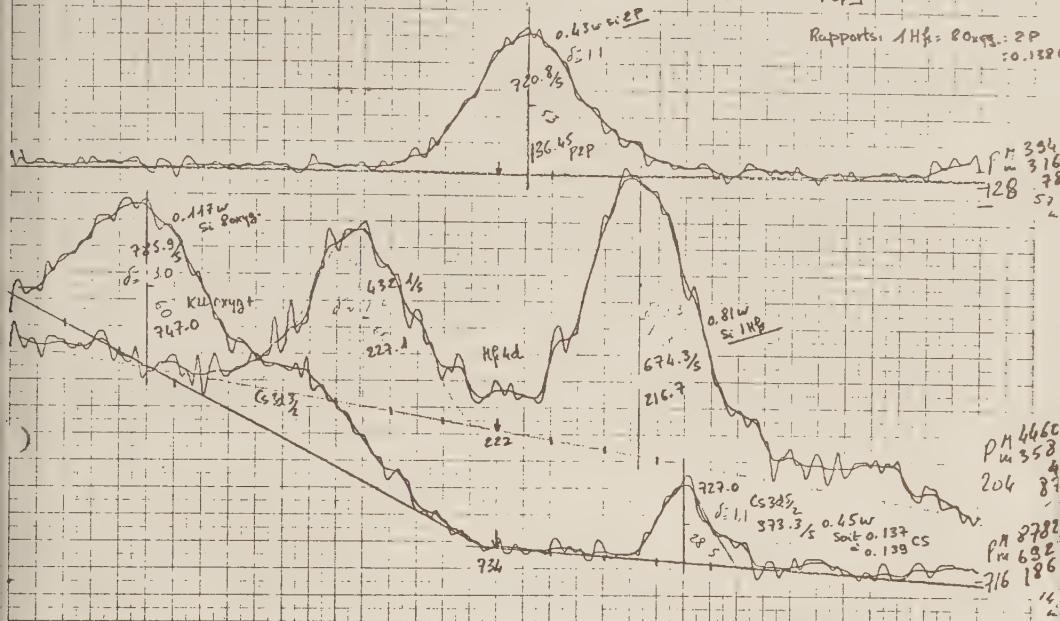
H₂P + C₅ E. 3-2
- 2.2.2

Fig. 4.2-4. : Cs^+

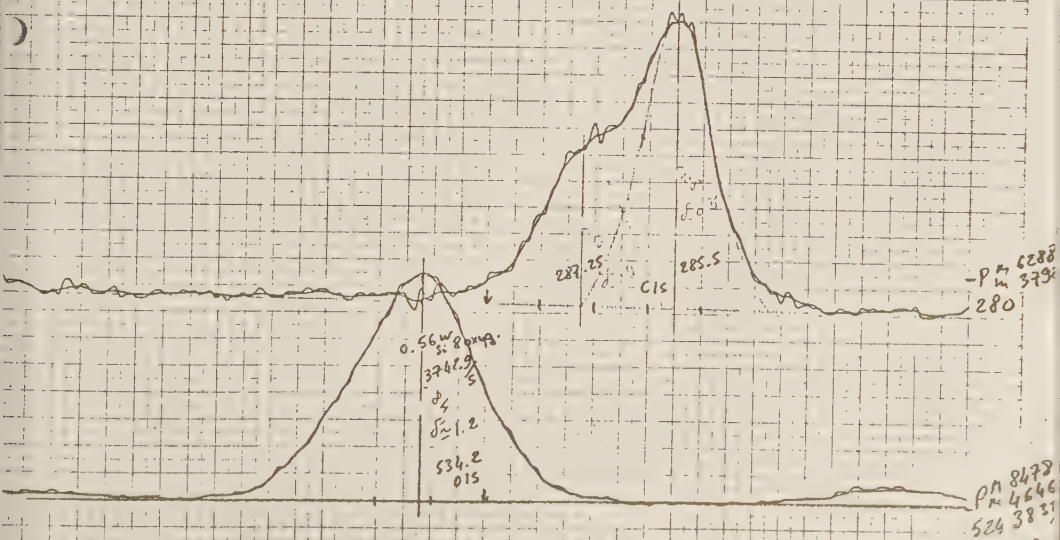
- Normalisation

015 } 0.119618
P2P }

Rapports: 1 H₂ = 80 x 95 = 2 P
: 0.138

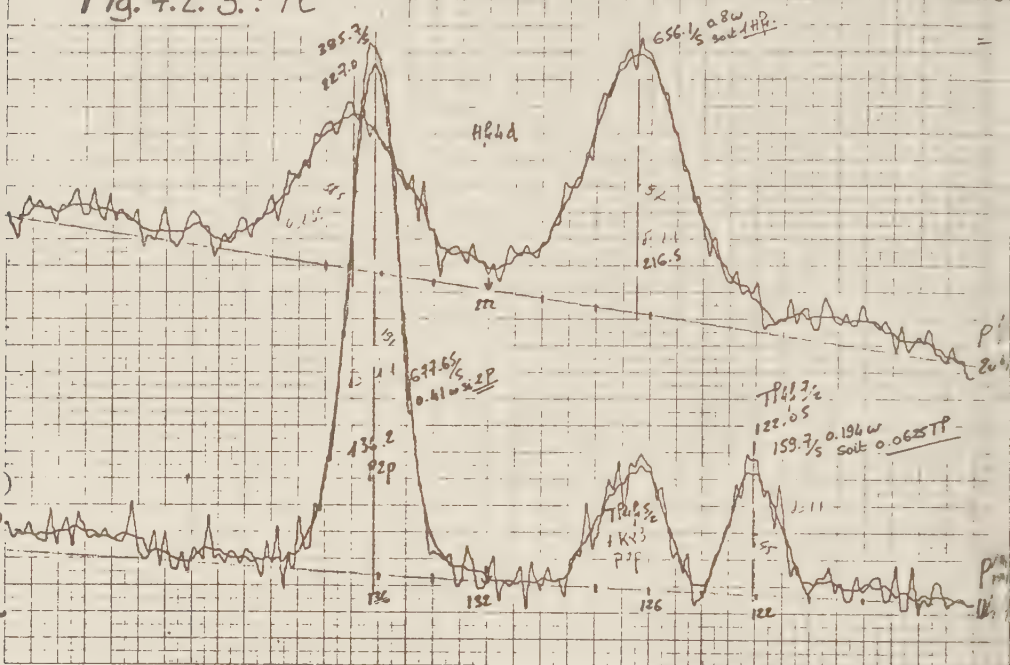


HRP+CS E-3-2
P.2
20.2.2



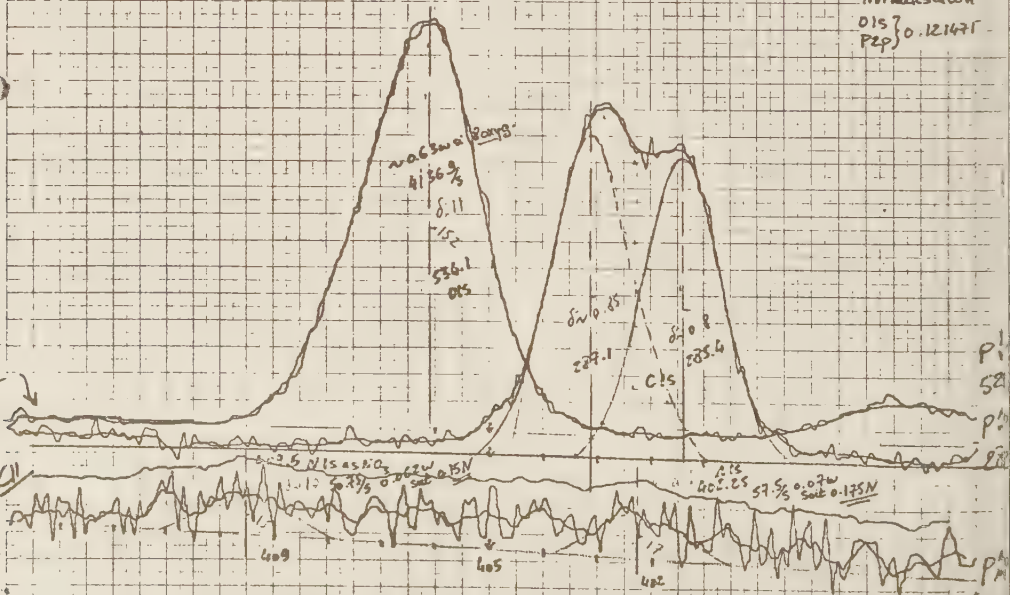
HP P+ TP,

Fig. 4.2-5: Te^+



HP P+ TP,

Normalisation
0.157
P2P 0.12147



4.3. Éléments bivalents

4.3.1. Cations alcalino-terreux : Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++}

Contrairement aux alcalins, le degré d'échanges n'augmente pas avec les rayons ioniques, d'ailleurs ceux-ci à l'état hydraté ne varient pas beaucoup. D'après les résultats relevés (tableau 4.3.-1), le magnésium se différencie nettement des autres cations par sa faible fixation. En effet, Mg^{++} est beaucoup plus fortement solvaté par l'eau que les autres éléments ; par conséquent, il sera d'une part trop gros pour diffuser facilement à l'intérieur de HFP, et d'autre part, si nous reprenons le mécanisme proposé pour les alcalins, la différence d'énergie globale, du transfert de la coquille d'eau du cation sur les 2 protons libérés et de l'échange d'ion, est défavorable. Pour Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} , nous dirons que les fixations respectives sont virtuellement les mêmes, les différences relevées étant minimes. L'avantage d'une charge double de celle des alcalins ne contrebalance pas l'inconvénient d'une hydratation supérieure (à l'exception du calcium), qui se traduit par une fixation relativement faible.

Les titrations acides - base des surnageants nous révèlent que le nombre de microéquivalents de protons libérés correspond bien au rapport équivalents fixés / équivalents libérés = 1, qu'exige le modèle d'échangeur d'ion. Pour ZrP cristallin (Y. Hasegawa et I. Tomita, 1974) et amorphe (C.B. Amphlett et al., 1958), la séquence est $Mg^{++} < Sr^{++} < Ca^{++} < Ba^{++}$, qui diffère de la nôtre, se résumant à $Mg^{++} < Ba^{++} < Sr^{++} < Ca^{++}$, uniquement par la position du baryum ; Baetslé a aussi relevé $Sr^{++} < Ca^{++}$ pour un ZrP sémicristallin.

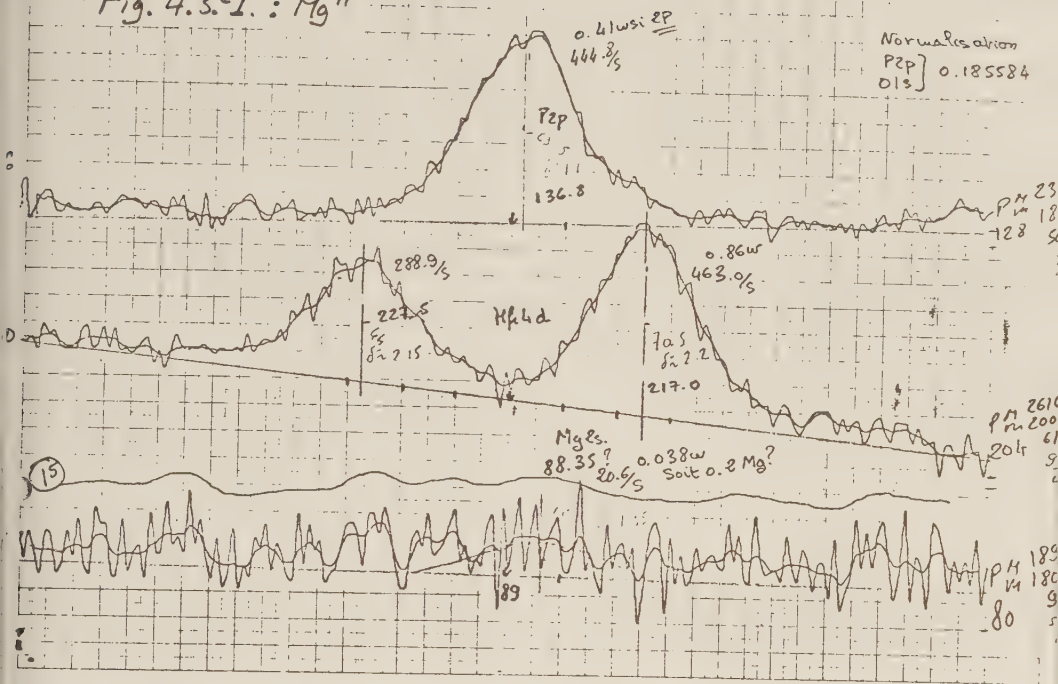
Bien qu'à l'ESCA (voir fig. 4.3.1. à 4.3.4.), le problème de la détermination de la position et de l'amplitude du pic subsiste, une indication très intéressante en surgit : le très large excès de cation fixé par atome de hafnium. Ceci indique que la fixation se produit exclusivement en surface, et qu'il existe des sites qui permettent l'approche de gros cations hydratés (comme celui du magnésium), et la réaction de ceux-ci avec les groupements phosphates. Il s'agit de demi-cavités qui seraient par leur nature même très vastes, et donc aptes à favoriser soit l'approche d'un cation fortement hydraté du site d'échange, soit l'ionisation même par solvation des groupements phosphates, les rendant ainsi plus acides, donc favorisant le processus d'échange.

Tableau 4.3.-1.

Elément fixé	Mg	Ca	Sr	Ba
rayon ionique cristallin(Pauling)	0,65 Å	0,99 Å	1,13 Å	1,35 Å
coefficient de par- tage P	1,67	3,96	3,48	3,01
mole cation = A mole Hf d'après dosage	0,006	0,014	0,013	0,011
mole cation = B mole Hf d'après ESCA	0,213	(incertain)	0,120	0,051
rapport B/A	35,5	?	9,2	4,6
Cst 1(eV)	5,2	3,9	5,7	4,2
Cst2 (eV)	2,6	2,1	2,6	2,35
énergies du pic(eV)	2s:93,55 ? (incertain)	2p3/2: 349,8 2p1/2:354,1	3d5/2:142,1 (coïncidence avec pic P2p du phosphate)	3ds/2:787,1 3d3/2:798,2
éq H ⁺ libéré × 10 ⁻⁶	12	15	14	15
pH final	1,9-2,0	1,9-2,0	1,9-2,0	1,9-2,0

H₂Pt Mg E 23
14.6

Fig. 4.3-1. : Mg⁺⁺



H₂Pt Mg E 23
P
14.6

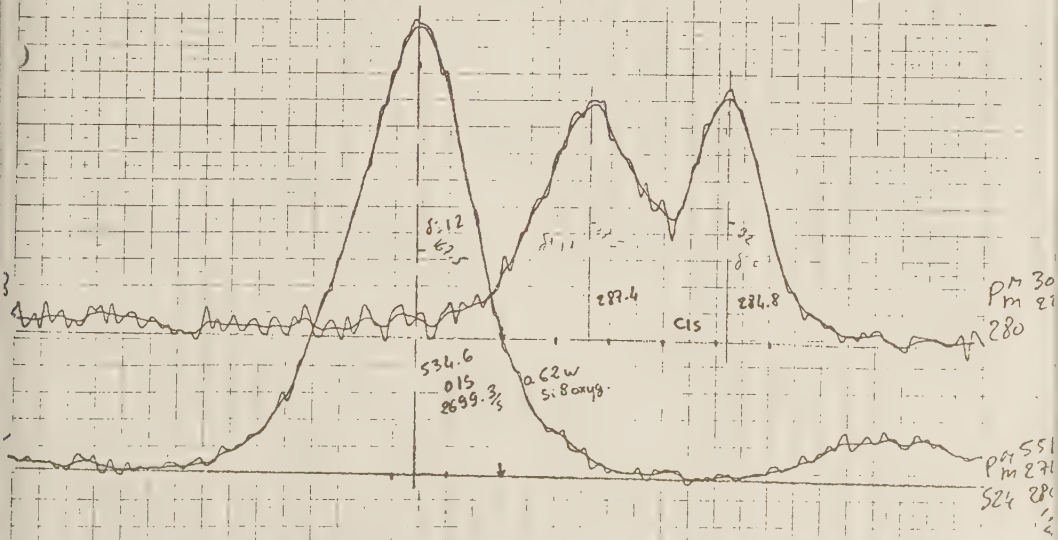
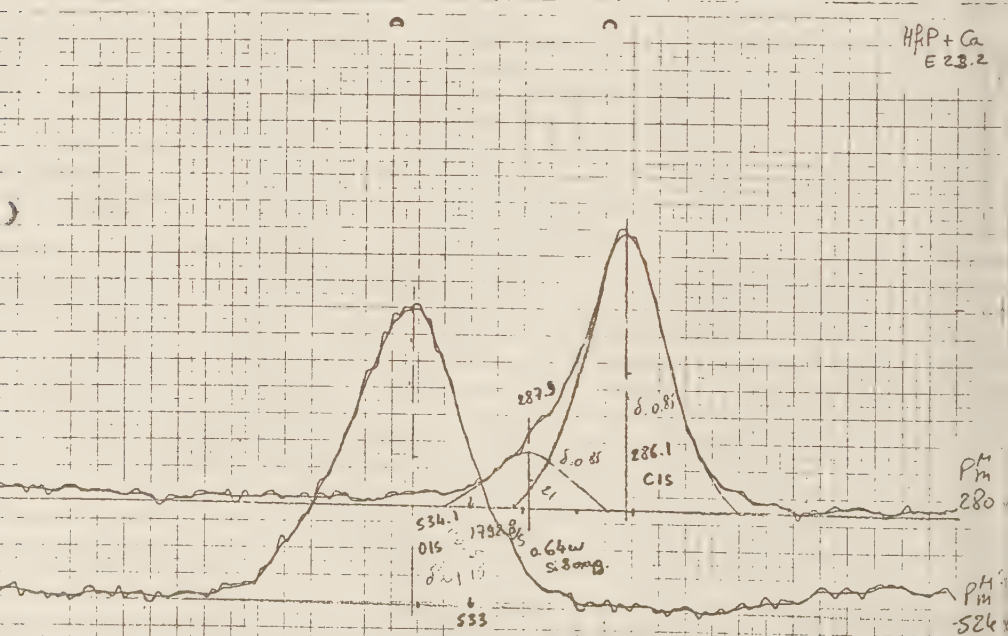
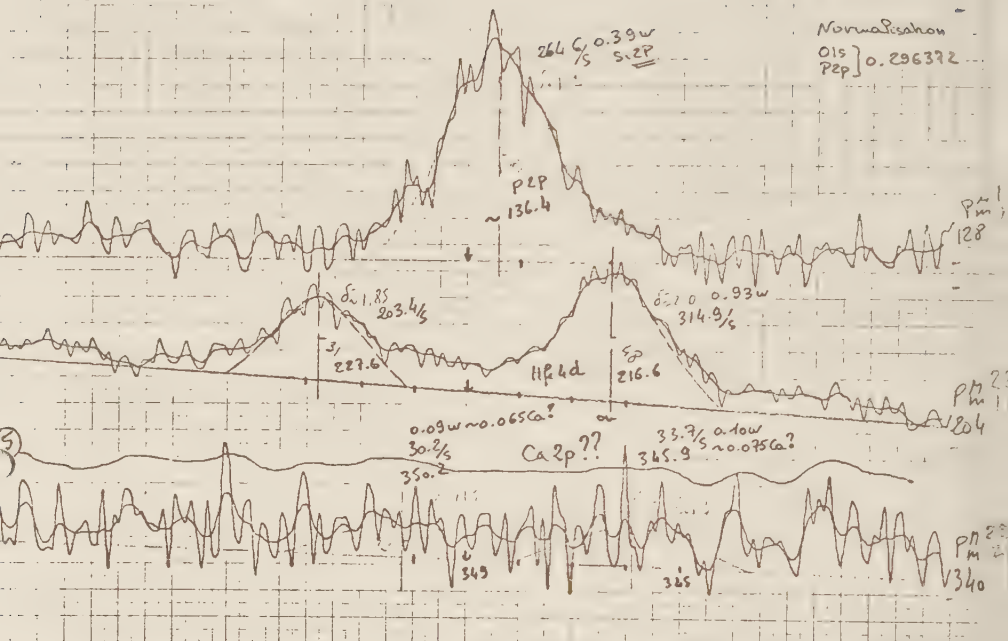


Fig. 4.3.-2. : Ca^{++}



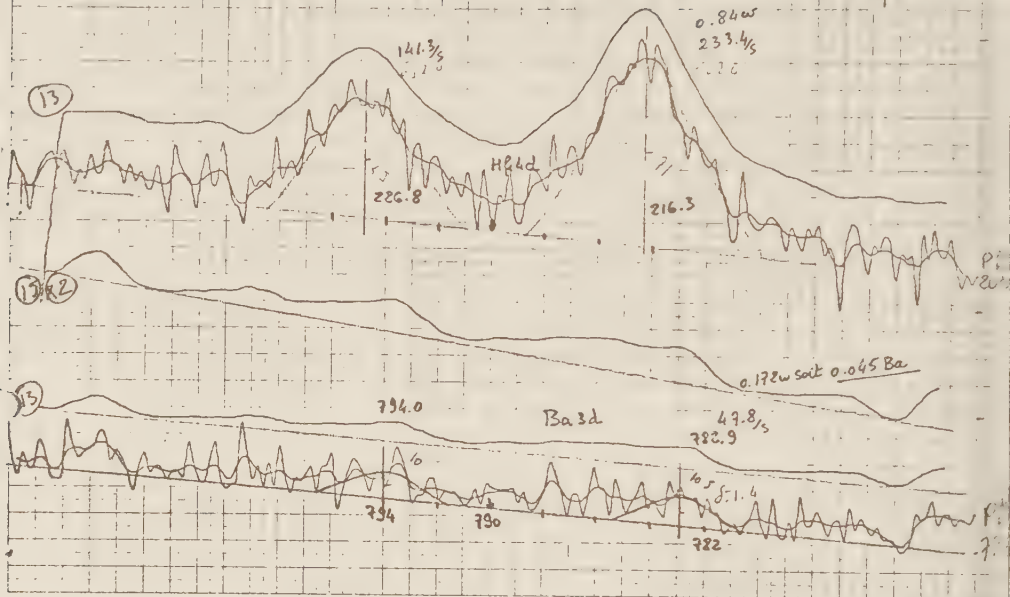
1141508-56502 14.6.71



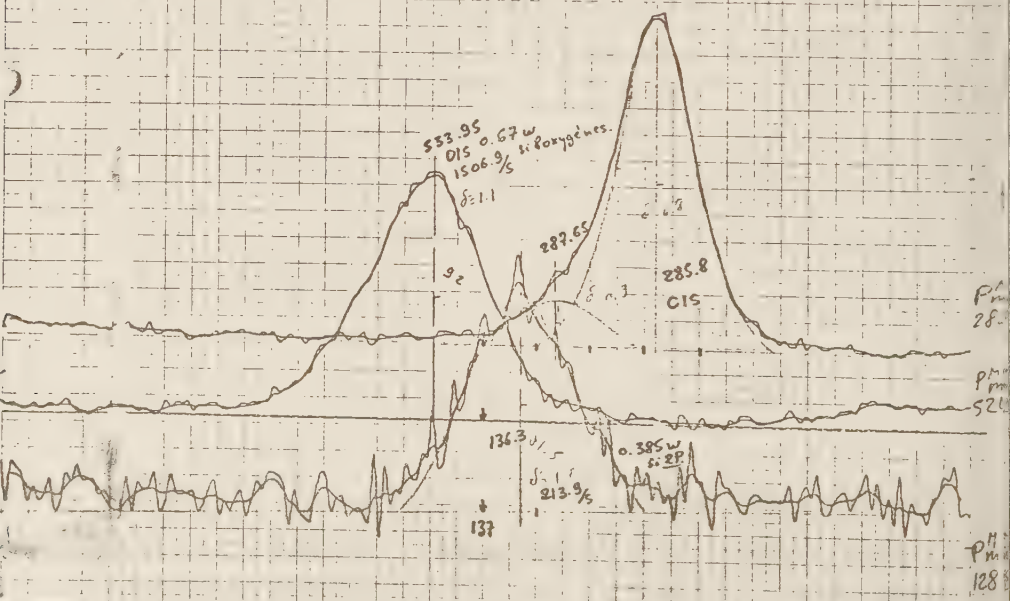
H₂P+Ba

Fig. 4.3-4.: Ba⁺⁺

Normalisation
OIS 0.360265
Pzpl. av.



H₂P+Ba E
P.



4.3.2. Cations bivalents des éléments de transition : Fe^{++} , Co^{++} , Ni^{++} .

Les résultats des dosages (tableau 4.3.-2) et les spectres (figures 4.3.-5. à 4.3.-7.) ne requièrent aucun commentaire particulier, si ce n'est que le coefficient de partage P de ces éléments est du même ordre de grandeur que ceux des alcalino-terreux. Åhrland et al. (1970) sont arrivés à la même constatation en étudiant du ZrP amorphe, mais aucune recherche dans des conditions se rapprochant des nôtres n'a été effectuée sur α -ZrP.

La difficulté de déterminer la position et l'amplitude des pics à l'ESCA subsiste encore, ceci est la conséquence d'une faible fixation. Cependant, l'excès en cation, relativement aux résultats des dosages, est assez élevé, spécialement pour Co^{++} et Ni^{++} ; la fixation est de nouveau essentiellement superficielle. Nous avons la possibilité d'observer de nombreux pics dans un seul niveau, en particulier chez Co^{++} (de même par exemple chez Na^+ ou Fe^{+++} , que nous étudierons au paragraphe 4.4.) ; mais, comme le rapport signal/bruit est défavorable, l'interprétation des spectres nous impose une grande prudence ; ainsi, nous préférons ne pas tirer de conclusions hâtives.

Tableau 4.3.-2.

Elément fixé	Fe	Co	Ni
rayon ionique cristallin en Å (Pauling)	0,76	0,74	0,69
coefficient de partage P	3,01	2,10	1,67
$\frac{\text{mole cation}}{\text{mole Hf}} = A$, d'après dosage	0,011	0,008	0,006
$\frac{\text{mole cation}}{\text{mole Hf}} = B$, d'après ESCA	0,07	0,12	0,097
rapport B/A	6,4	15,0	16,2
Cst 1 (eV)	5,25	4,8	5,25
Cst 2 (eV)	2,4	2,55	2,35
énergie du pic 2p 3/2 (eV)	710,75 ? 715,45 ? (incertain)	788,6 ? 791,6 ? 796,7 ? (incertain)	862,35
pH final	1,9-2,0	1,9-2,0	1,9-2,0

Fig. 4.3-5: Fe^{++}

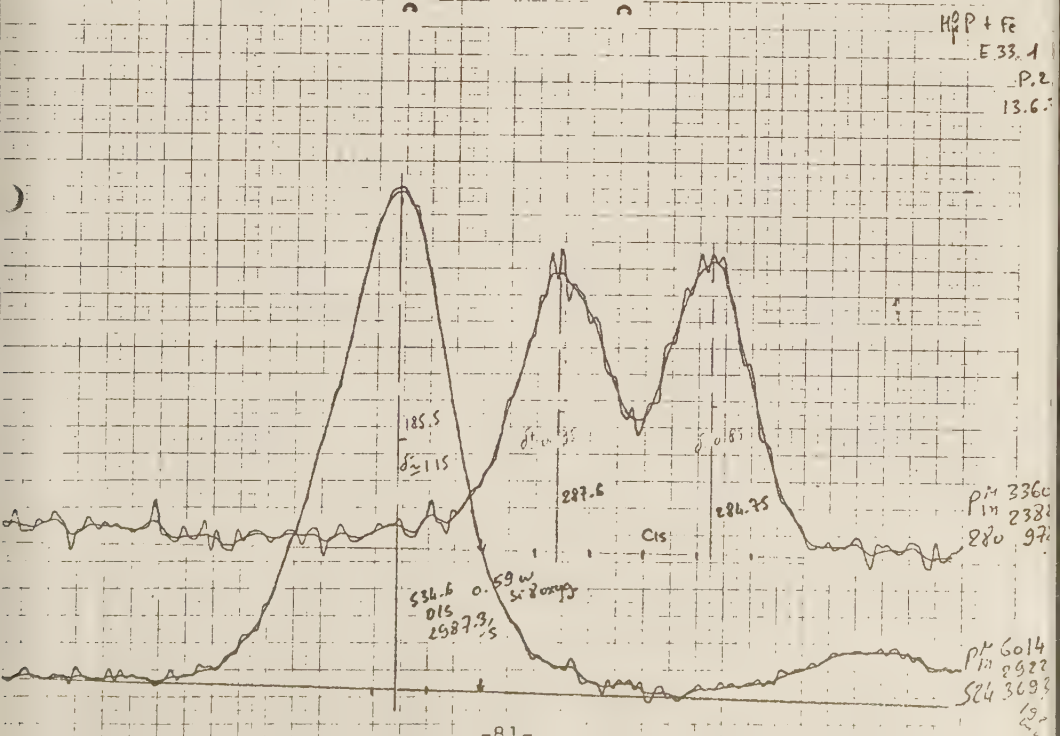
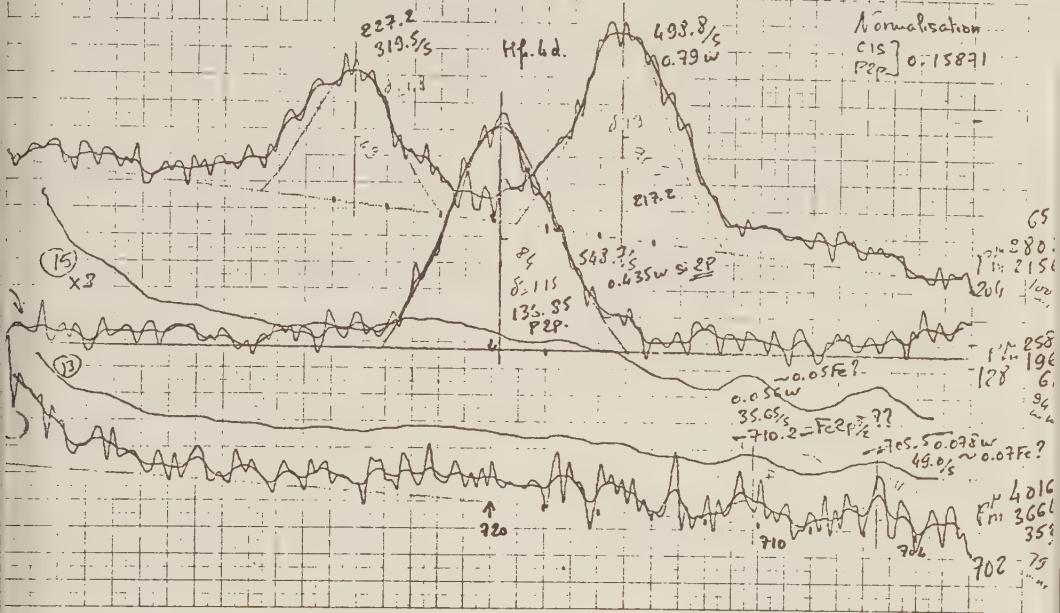


Fig. 43-6: Co^{++}

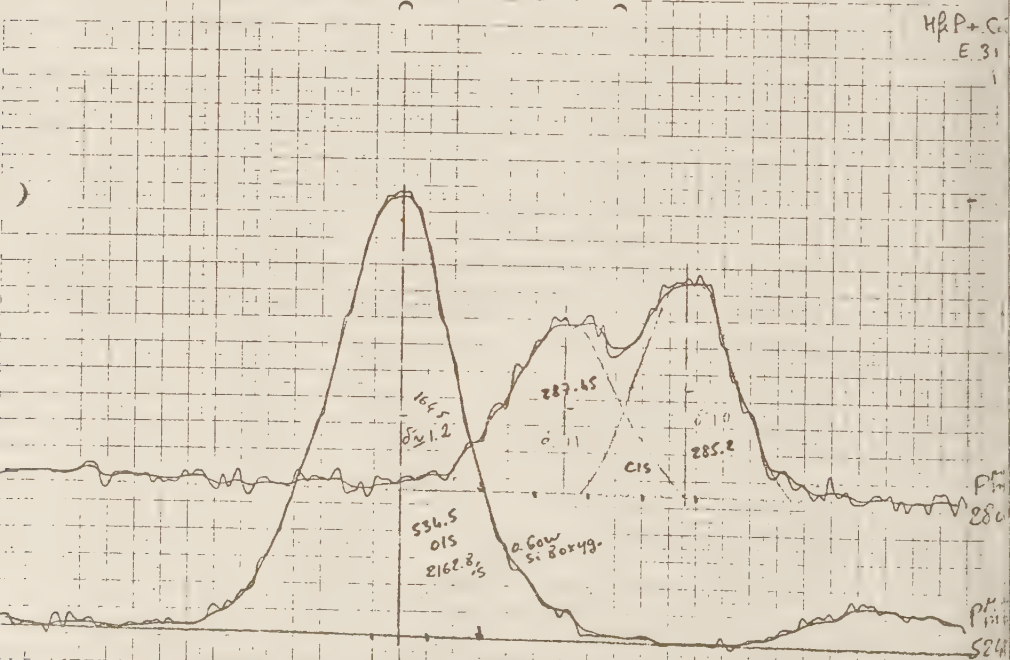
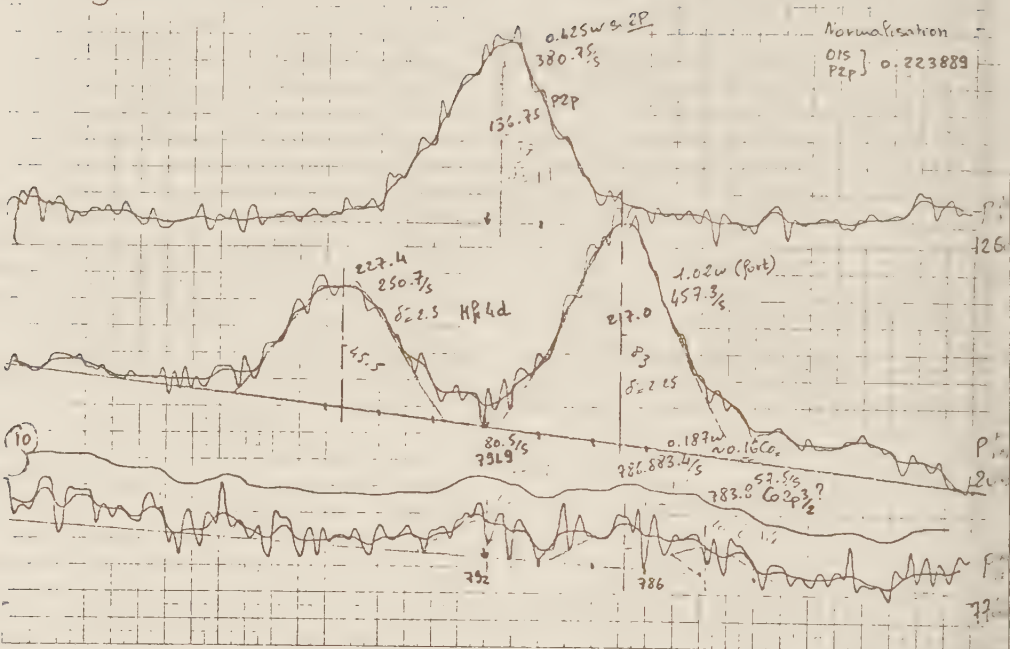
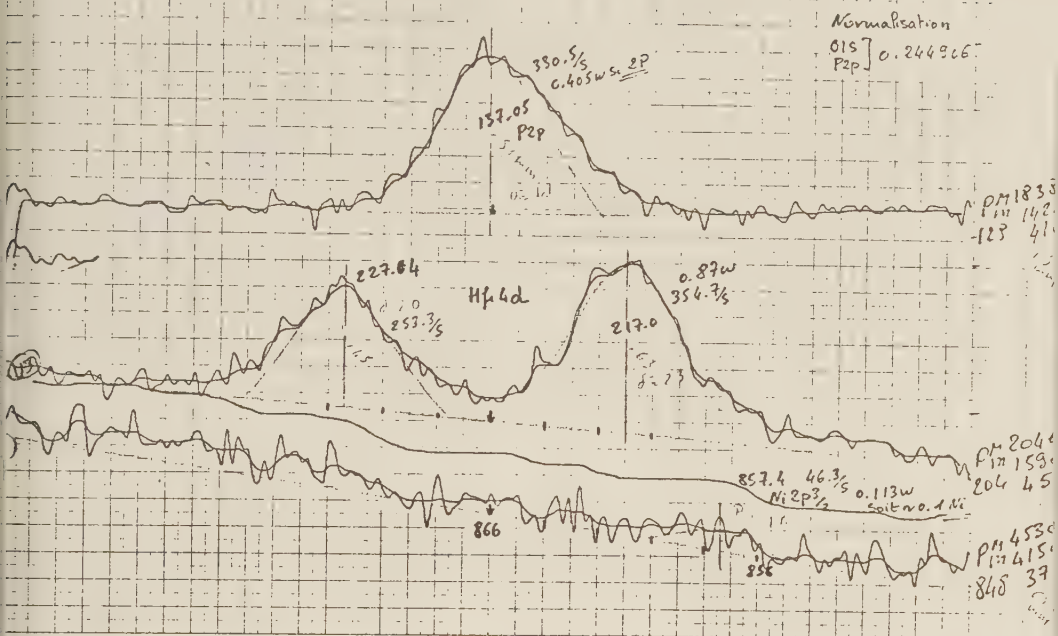


Fig. 4.3-7: N_i^{II}

H₂P+1.0
E 30.2
12.6



4.3.3. Métaux lourds : Pb^{++} , Cd^{++} et UO_2^{++} .

Contrairement aux cations bivalents examinés jusqu'ici, le plomb est fortement retenu. Avec son coefficient de partage $P = 17,1$, il devient le cation le mieux fixé, ce qui va de pair avec sa tendance à former des phosphates peu solubles. Le rayon ionique hydraté du plomb est relativement faible (environ $4,5 \text{ \AA}$; d'après les tables de Meites), comparativement aux alcalino-terreux (environ entre $5 \text{ \AA}$, pour Ba^{++} , et $8 \text{ \AA}$ pour Mg^{++} ; d'après Meites) ou aux métaux de transition (environ $6 \text{ \AA}$; d'après Meites) que nous avons étudiés. Nous remarquons aussi que le rapport B/A (voir tableau 4.3.- 3) est minimum, c'est-à-dire égal à 1,9, pour cet élément ; ce qui reflète une pénétration efficace dans l'échangeur . Les pics obtenus à l'ESCA (fig. 4.3.-8.) sont particulièrement bien résolus aussi bien pour la position que pour l'amplitude. La quantité de H^+ libérée correspond bien à la stoechiométrie d'échange, à laquelle nous pouvons nous attendre d'après notre modèle d'échangeur d'ion.

Comparativement Cd^{++} et UO_2^{++} ont des signaux bien définis à l'ESCA (fig. 4.3.-9 et 4.3.-10) ; le taux de fixation ne dépasse que de peu celui des alcalino-terreux ou celui des métaux de transition. L'excès de cation à l'ESCA (voir les rapports B/A) est peu élevé pour les deux éléments (contrairement au cas de Mg^{++} , par exemple, où $B/A = 35,5$; tableau 4.3.1.), ce qui dénote de nouveau une bonne occupation des sites d'échange intérieurs. Pratiquement, leur comportement se situe à mi-chemin entre celui du plomb et celui des autres cations bivalents. La stoechiométrie dans les échanges subsiste toujours.

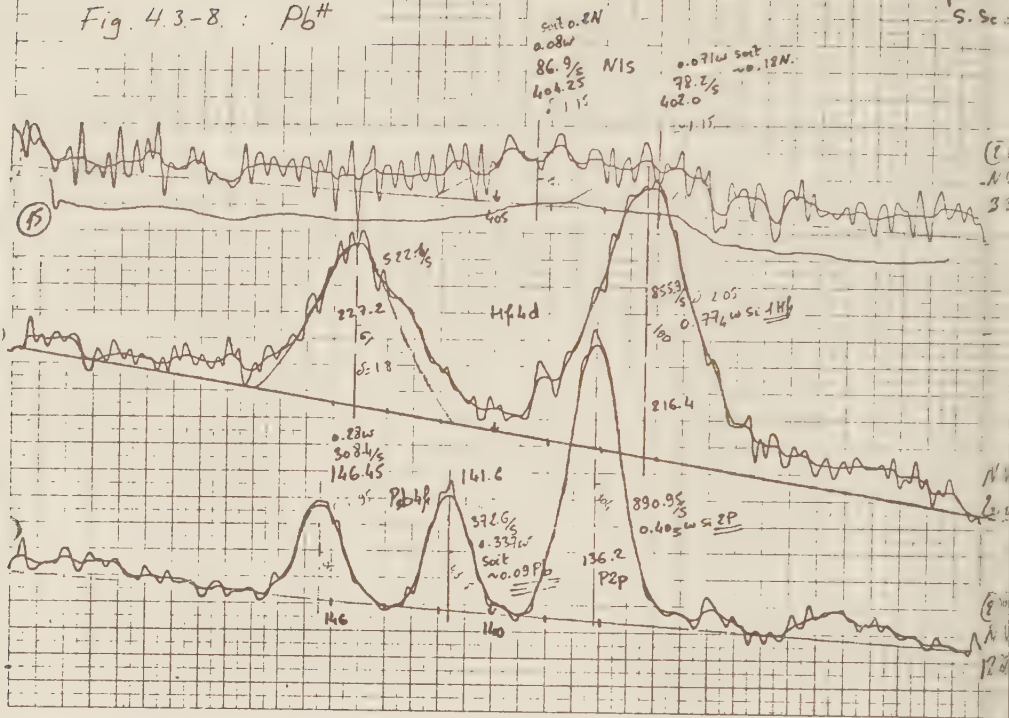
Nous considérons aussi la fixation du Pb et Cd à d'autres pH. En effet, Pb^{++} et Cd^{++} ont à maints égards des propriétés chimiques très proches, et il nous semble ainsi intéressant d'avoir une connaissance plus approfondie de leur sorption. Nous avons supprimé l'utilisation de l'acide 10^{-2} molaire en solution, et nous avons pris d'une part les nitrates de ces cations (comme pour la fixation en milieu acide), et d'autre part les acétates.

Tableau 4.3.-3.

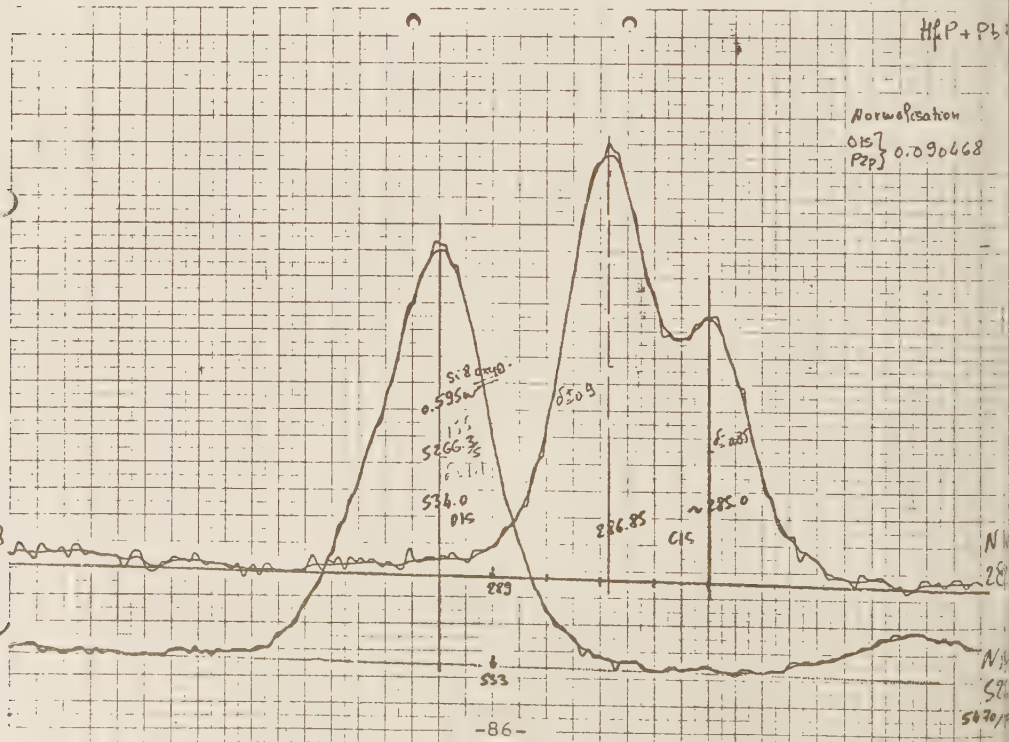
cation fixé	Pb ⁺⁺	Cd ⁺⁺	UO ₂ ⁺⁺
rayon ionique cristallin (R)(Pauling)	1,21	0,97	
coefficient de partage P	17,1	3,01	4,44
$\frac{\text{mole cation}}{\text{mole Hf}} = A$ d'après dosage	0,047	0,010	0,016
$\frac{\text{mole cation}}{\text{mole Hf}} = B$ d'après ESCA	0,09 + 20%	0,043	0,084
rapport B/A	1,9	4,3	5,3
Cst 1 (eV)	5,0	4,7	4,8
Cst 2 (eV)	3,5	3,0	3,1
énergie du pic (eV)	4f 7/2: 146,6 4f5/2 : 151,5	3d5/2: 412,6 3d3/2: 419,1	4f7/2: 388,4 4f5/2: 399,2
pH initial	1,9	2,0	1,8
pH final	1,7	1,9	1,8
éq. H ⁺ libéré x 10 ⁻⁶	63	16	19

Fig. 4.3-8: Pb^{II}

$HfP + Pb$
S. Sc



$HfP + Pb$



HP + Cd ES
Seq.
7.

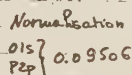
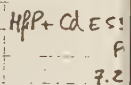


Fig. 4.3-10. UO_2^{++}

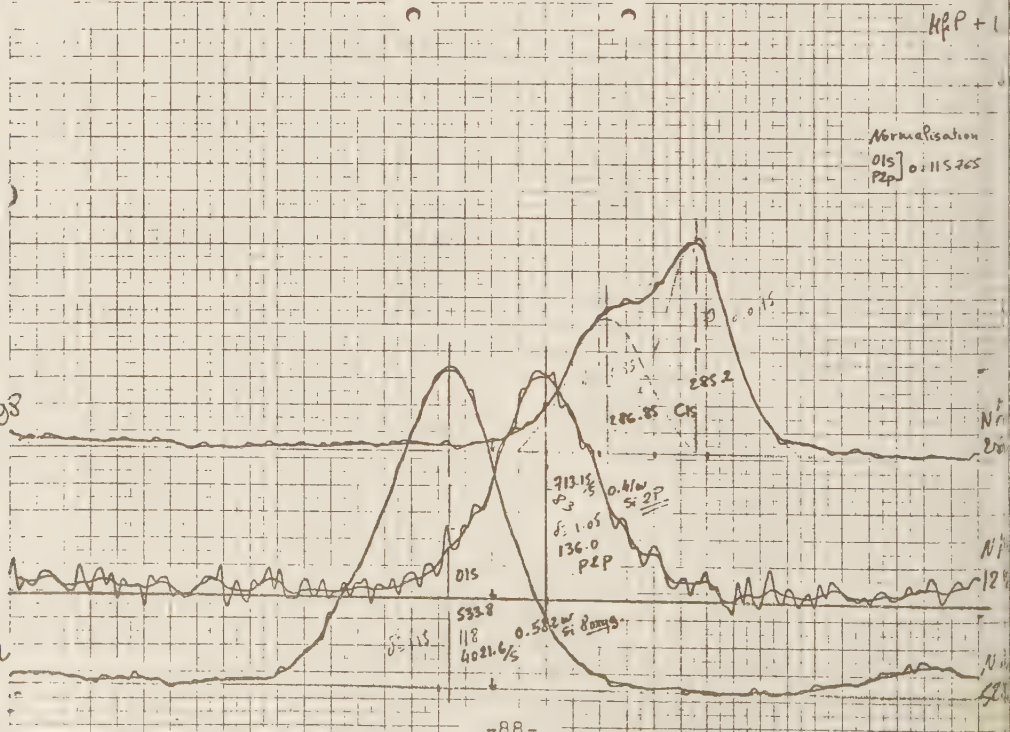
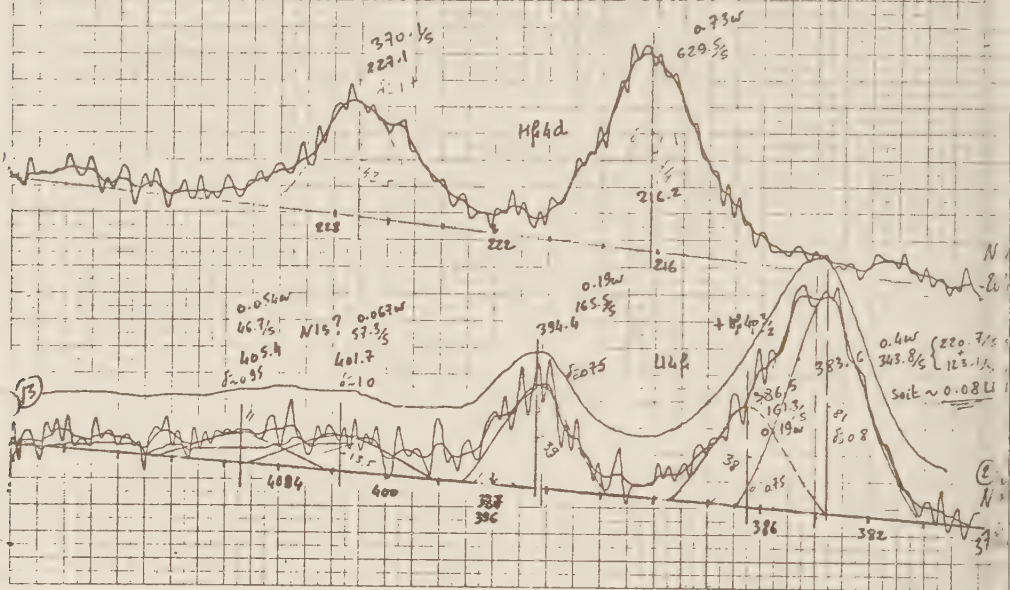


Tableau 4.3.-4.

cation fixé	Pb ⁺⁺		Cd ⁺⁺
	nitrate	acétate	nitrate
sel utilisé (anion)			acétate
coefficient de partage P	89,0	fixation totale	fixation totale
$\frac{\text{mole cation}}{\text{mole Hf}} = A$ d'après dosage	0,109	0,157	0,028
$\frac{\text{mole cation}}{\text{mole Hf}} = B$ d'après ESCA	0,18 ± 20%	0,31 ± 20 %	0,063
rapport B/A	1,65	1,97	2,25
Cst 1 (ev)	4,8	4,8	4,8
Cst 2 (ev)	2,7	2,5	3,0
énergie du pic (ev)	4f7/2 : 147,0 4f5/2: 151,7	4f7/2 : 147,1 4f5/2: 152,0	3d5/2 : 413,0 3d3/2 : 419,7
ph initial ph final	4,6 1,8	6,1 3,0	5,9 2,5
éq. H ⁺ libéré × 10 ⁻⁶	142	237	31
			199

S. 3.



Fig. 4.3.-12: Pb^{II} (acetate)

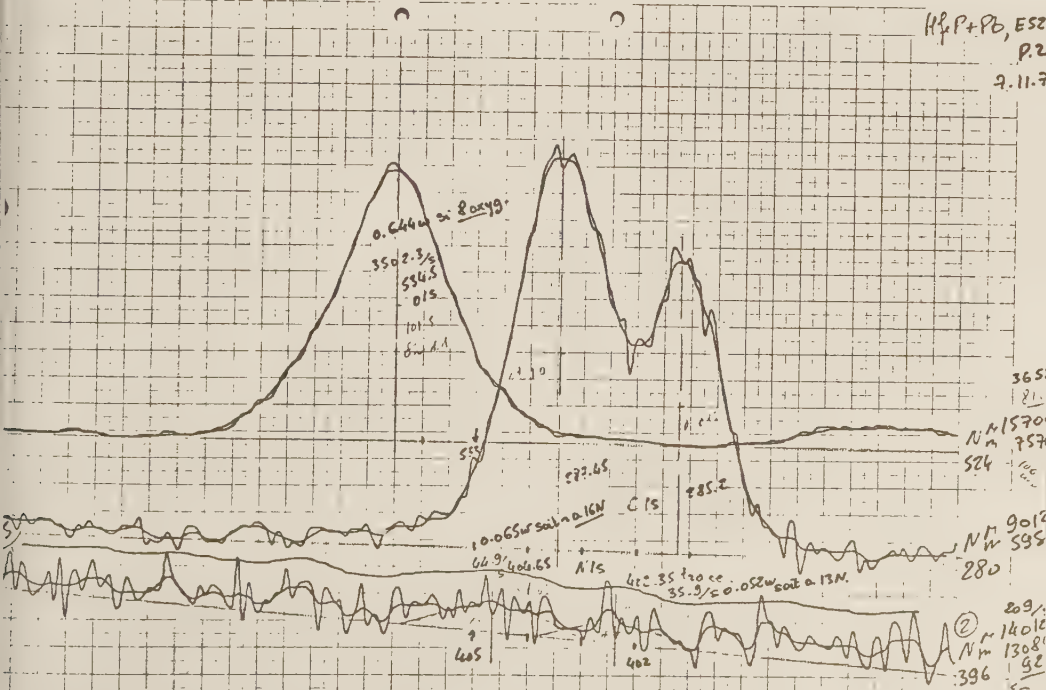
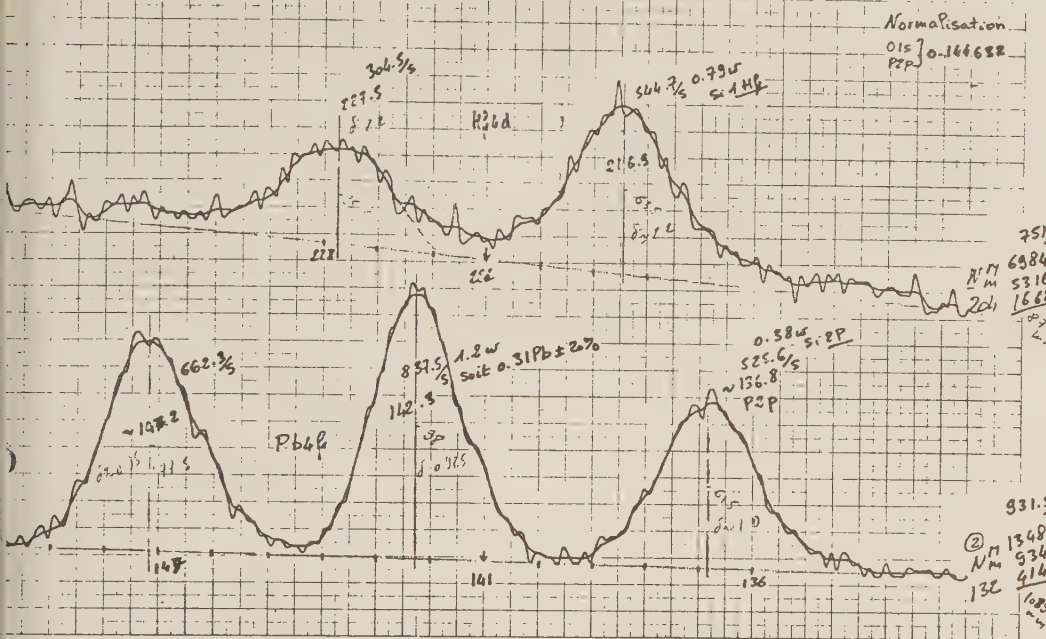


Fig. 4.3.-13.: Cd⁺⁺ (nitrate)

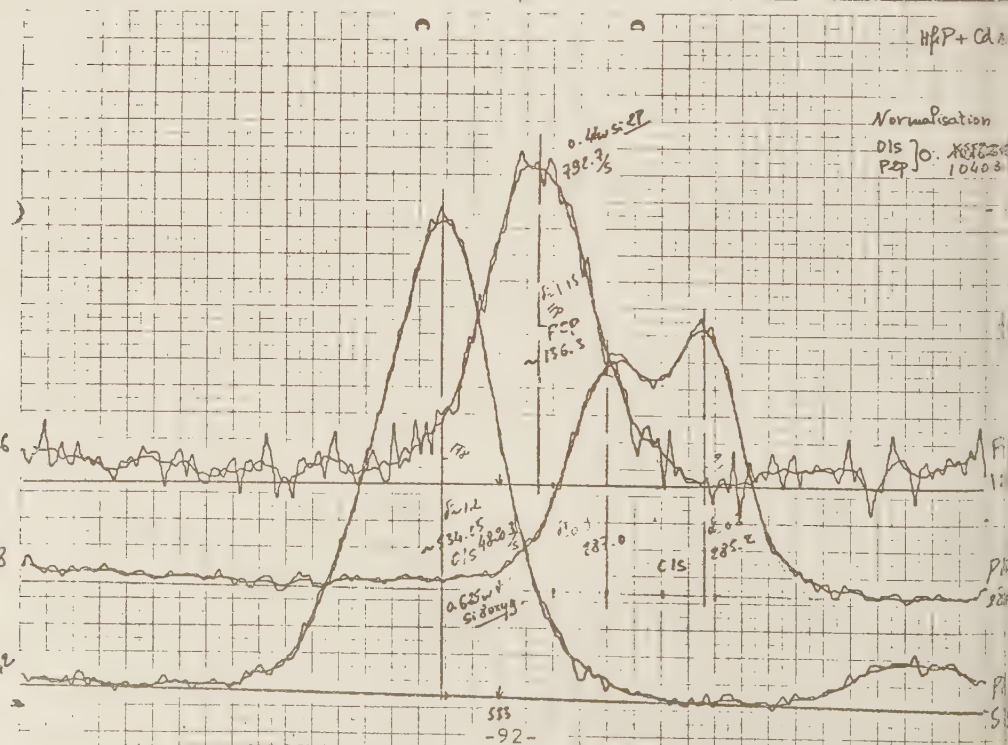
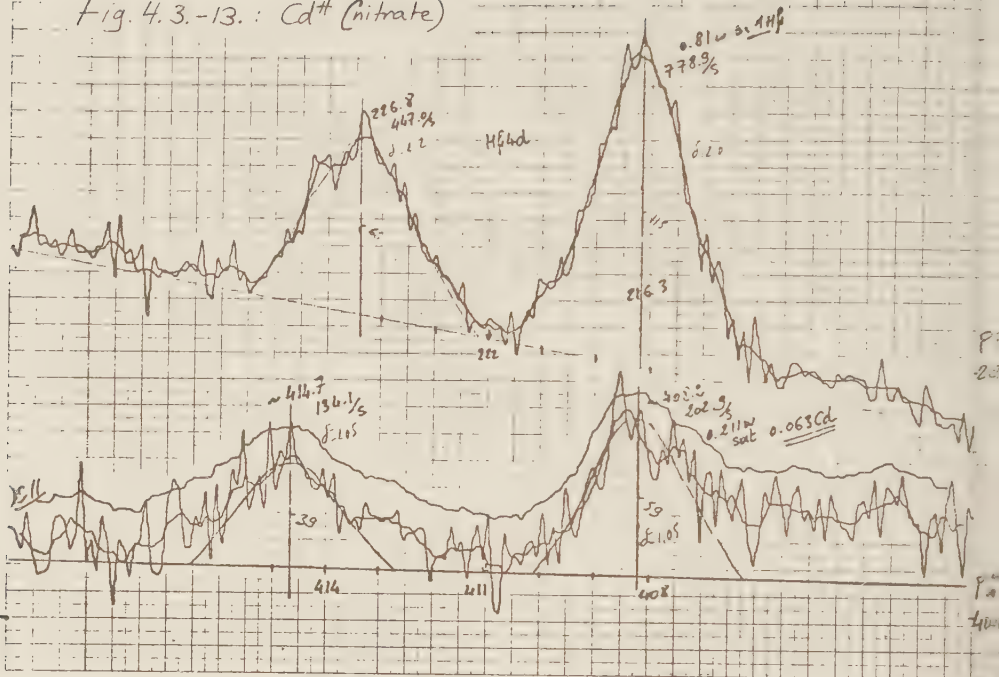
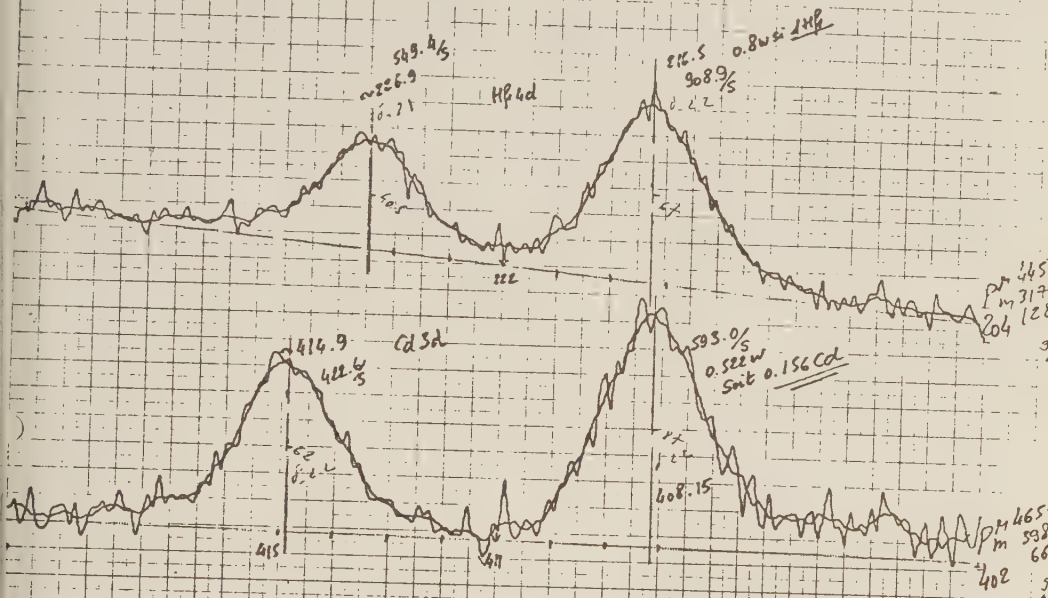
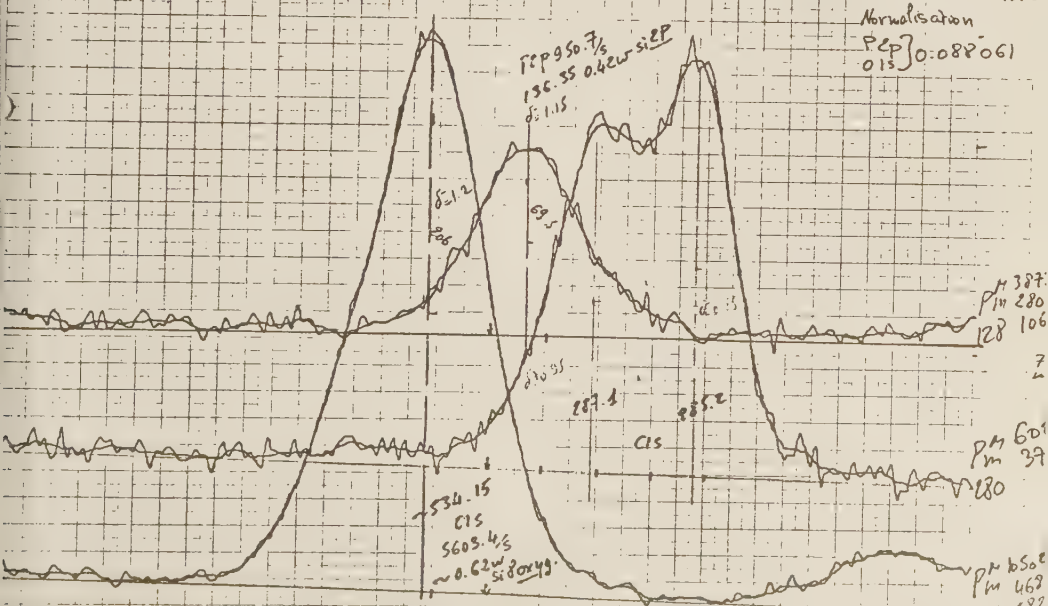


Fig. 4.3.-14. : Cd^{II} (acetate)

HfP + Cd ES:
Seq S
10.2



HfP + Cd ES:
P. 2
10.2



Les résultats obtenus, en déplaçant le pH vers des valeurs plus élevées, sont des plus intéressants (tableau 4.3.-4). Nous voyons que la présence d'anions acétates, malgré le pouvoir complexant de ceux-ci, favorise énormément et sans distinction la fixation des deux cations. Ceci est le fruit de la propriété basique de l'acétate, qui peut neutraliser ainsi en grande partie les H^+ libérés, combinés à un effet tampon de cet anion. Déjà en milieu nitrate, la fixation a fortement augmenté, mais la préférence pour Pb^{++} par rapport à Cd^{++} reste marquée. Ces résultats illustrent le rôle important que joue le pH dans la sélectivité de l'échangeur, mais aussi la difficulté d'avoir des conditions précises pour une séparation optimale, une solution tamponnée étant d'usage délicat à cause des interactions tampon-cations.

L'ESCA nous révèle d'autres traits intéressants (fig. 4.3.-11. pour $Pb(NO_3)_2$, 4.3.-12. pour $Pb(CH_3COO)_2$, 4.3.-13. pour $Cd(NO_3)_2$ et 4.3.-14. pour $Cd(CH_3COO)_2$). Il s'agit des rapports E/A, relevés dans le tableau 4.3.-4, qui sont très bas, c'est-à-dire compris entre 0,99 et 2,25.

Ce rapport pour l'acétate de cadmium est virtuellement égal à un, ce qui témoigne d'une distribution uniforme du cation dans le solide. Pour l'acétate de plomb, ce rapport est environ égal à 2, ce qui dénote une répartition plus superficielle. Mais ceci reste relatif, étant donné la statistique des mesures d'amplitude à l'ESCA (20 % pour Pb^{++}).

4.4. Cations trivalents : Cr^{+++} , Fe^{+++} , La^{+++} et In^{+++} .

Contrairement à ce que l'on observe avec les alcalins, l'ordre de fixation semble aller de pair avec la petitesse du cation non hydraté. Dans ce groupe, nous avons le cation le mieux fixé ($P = 26,7$) de tous ceux étudiés dans ce chapitre : le fer trivalent, c'est aussi le plus petit (son rayon ionique cristallin est $0,64 \text{ \AA}$). Toutefois, les dimensions ioniques ne semblent pas jouer un rôle déterminant puisque le chrome, qui a presque le même rayon que le fer, se fixe très peu (voir tableau 4.4.-1.) ; il se pourrait que nous ayons en solution le dimère ou $[Cr(H_2O)_5 OH]^{++}$

Tableau 4.4.-1.

cation fixé	In ⁺⁺⁺	Cr ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	La ⁺⁺⁺
rayon ionique cristallin (Å) (Pauling)	0,81	0,69	0,64	1,15
coefficient de partage P	16,3	3,96	26,7	3,48
mole cation = A d'après mole Hf dosage	0,045	0,014	0,063	0,125
mole cation = B d'après mole Hf ESCA	0,148 ± 15%	0,09	0,19	0,062 ± 40 %
rapport B/A	3,3	6,4	3,0	5,0
Cst 1 (eV)	4,8	4,2	5,3	4,7
Cst 2 (eV)	3,0	2,4	2,35	2,9
énergie du pic (eV)	3d5/2:452,45 3d3/2:460,05	2p3/2:578,6? et 583,6 ? (incertain)	2p3/2:717,1? 720,5?, 723,1? et 726,1 ? (incertain)	3d5/2:860,3 et 863,9 3d3/2:842,8 et 846,15
pH initial	2,0	2,0	1,8	2,0
pH final	1,8	1,9-2,0	1,6	1,9
eq H ⁺ libéré x 10 ⁻⁶	-	-	-	20

Fig. 4.4-1: In^{++}

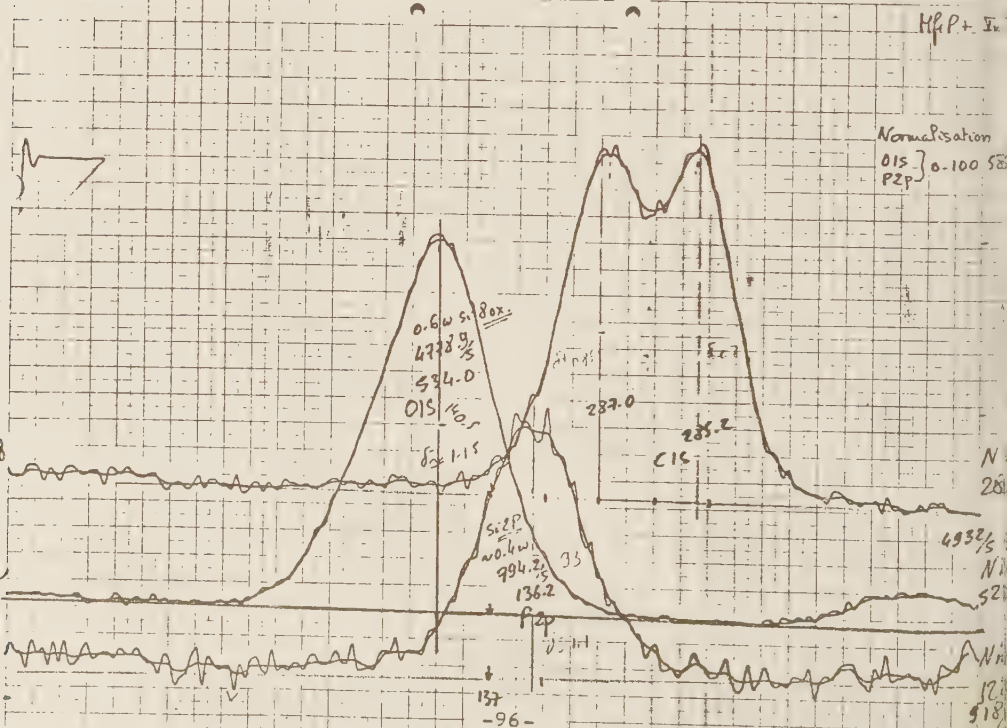
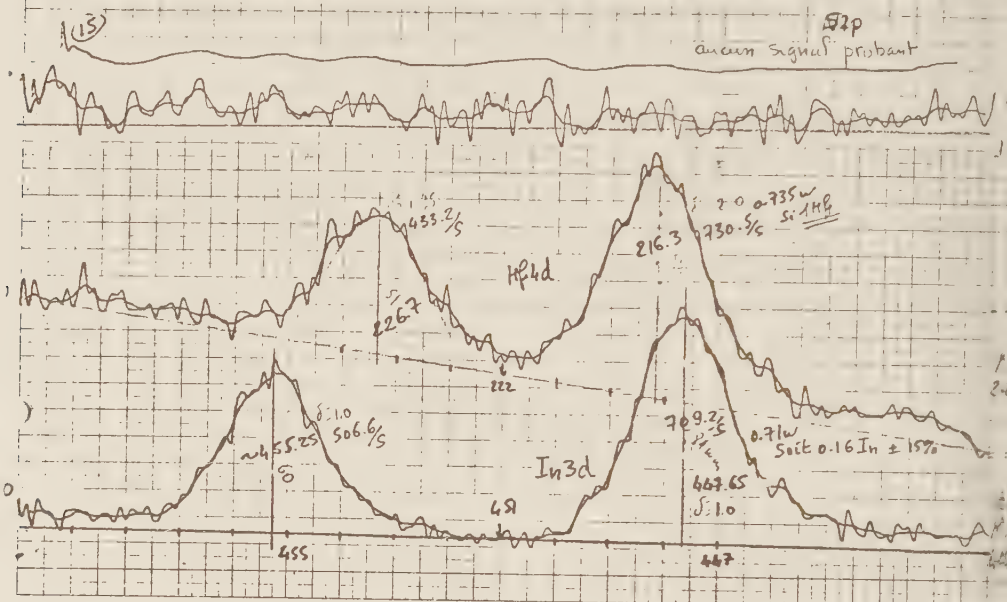


Fig. 4.4-2: Cr^{III}

E 35.1
25.6.74

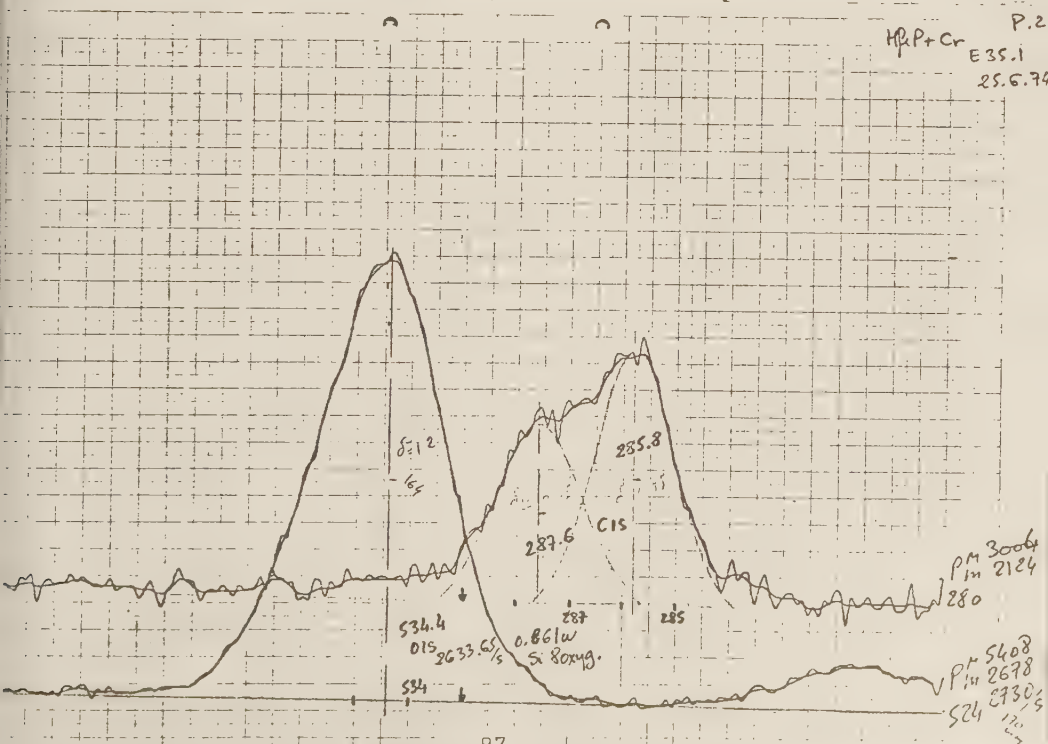
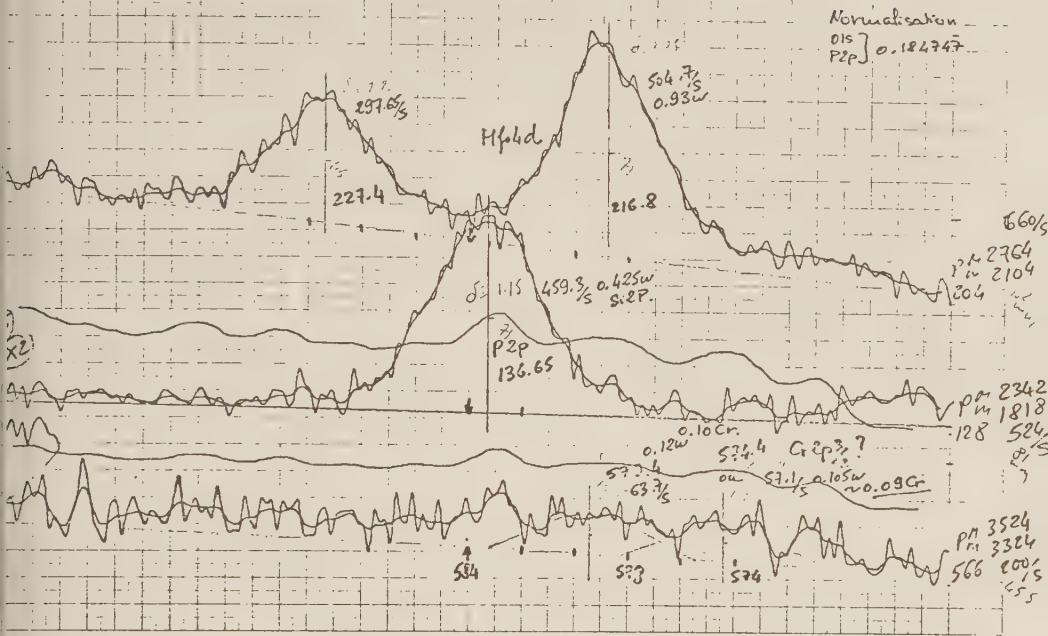


Fig 4.4 -3: Fe^{III}

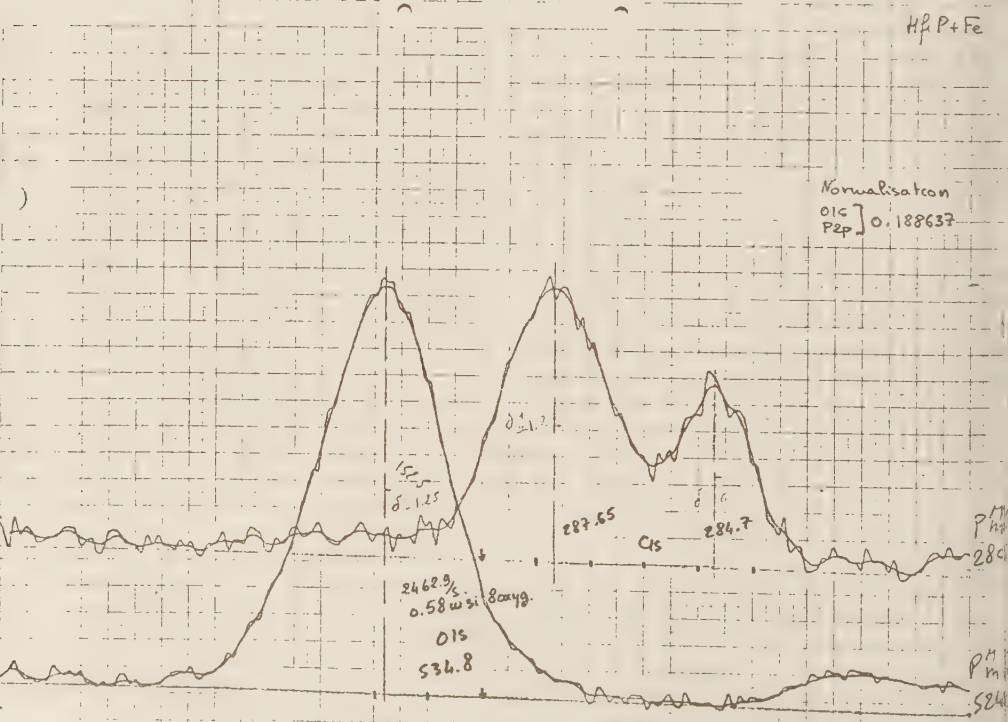
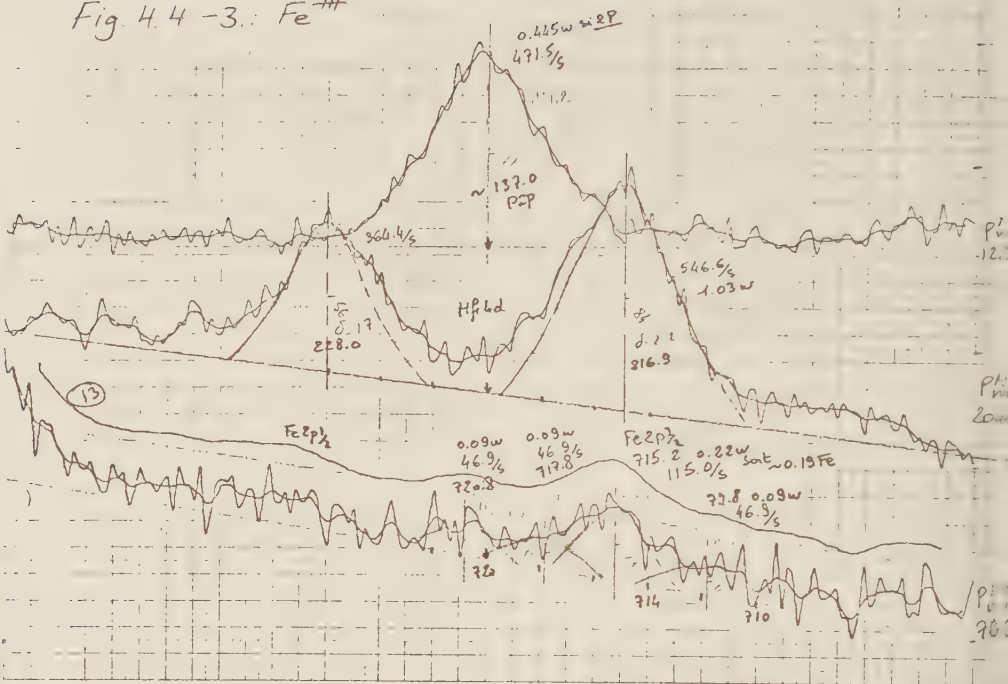
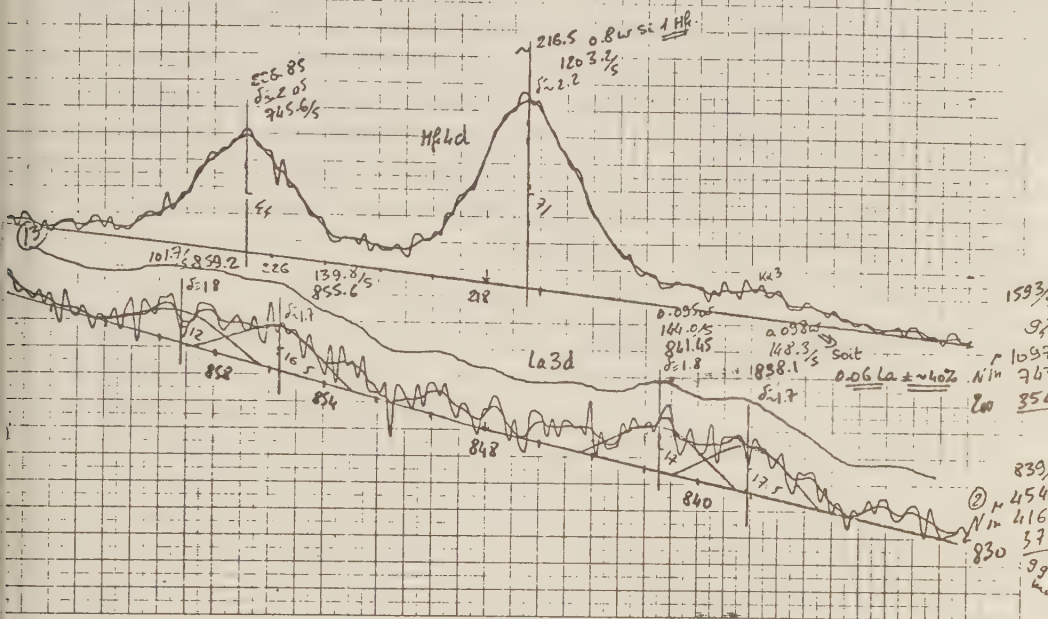


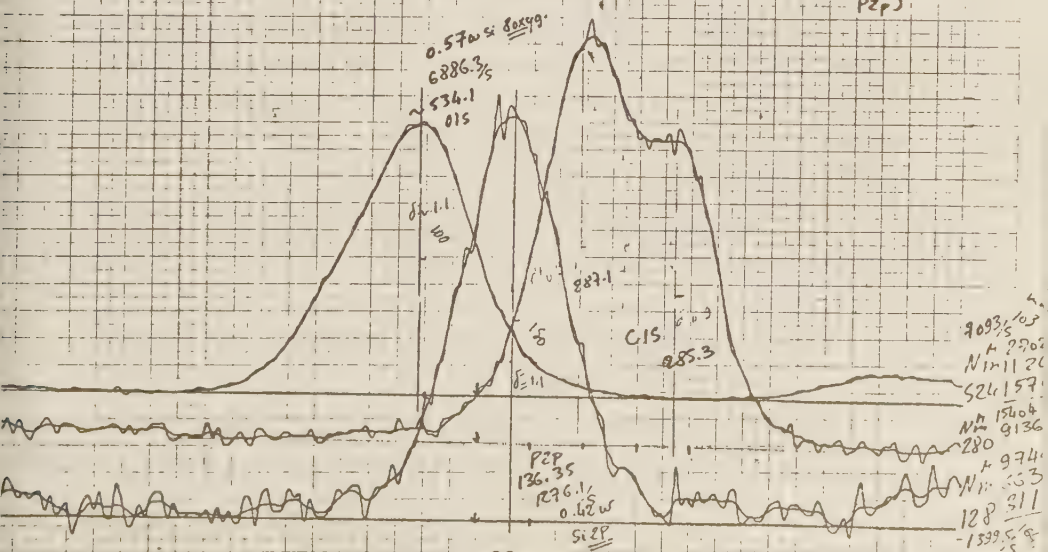
Fig. 4.4.-4.: La^{III}

HfP + La, CP
S Sc x 40
23.10.7



HfP + La, CP 54.2
P.2
23.10.7

Normalisation
OIS } 0.066197
PZP }



Nous savons que le fer forme des composés très stables, aussi bien avec les phosphates qu'avec les hydroxydes, de sorte que la combinaison de ces deux propriétés pourrait contribuer à une fixation élevée d'une espèce d'ion complexe. Il semble donc qu'il ne s'agisse pas d'une simple réaction d'échange, mais plutôt d'un processus entraînant l'introduction du Fe^{+++} à l'intérieur du réseau macromoléculaire de HfP. Nous rejoignons ici les conclusions d'Ahrland et al. (1970), qui ont observé un comportement similaire lors de la fixation de cet élément sur ZrP.

L'ESCA nous révèle une multitude de pics possibles pour le fer (voir fig. 4.4.-3.), mais, étant donné la faible intensité des signaux obtenus, nous ne pouvons pas conclure s'il existe dans des états électroniques différents. De toute manière, l'introduction d'un élément trivalent, dans une cavité de l'échangeur ne contenant que deux équivalents d'échange, pose un problème ; en effet, la neutralité électrique doit subsister dans chaque cavité sans que celle-ci soit détruite. Nous remarquerons encore que les rapports B/A du tableau 4.4.-1. sont les plus bas pour les éléments les plus fixés (Fe et In). A part le spectre bien défini de l'indium (fig. 4.4.-1), ceux du chrome et du lanthane (fig. 4.4.-2 et 4.4.-4., respectivement) ne sont pas meilleurs que ceux du fer, et il ne nous est pas possible d'en tirer des conclusions.

4.5. DISCUSSION.

Bien que le phosphate de hafnium soit utilisé comme échangeur cationique, son comportement s'écarte parfois de celui d'un échangeur "classique" (voir paragraphe 5.2.6.). Nous allons récapituler ici les observations recueillies au cours de ce chapitre et tenter de cerner de plus près le mécanisme de fixation et d'échange.

Dans un échangeur cationique, lorsque deux cations entrent en compétition pour se fixer sur un site anionique, il s'établit un équilibre de la forme :



Les paramètres qui influencent la fixation d'un cation sur un échangeur sont la charge et la dimension : la fixation d'ions de charge élevée est favorisée;

lorsque les ions sont de même charge, le cation possédant un rayon hydraté de faible dimension est fixé préférentiellement. Cette préférence peut être expliquée, si l'on admet que la force de liaison est essentiellement électrostatique, et que les ions, qui se trouvent à l'intérieur du réseau saturé d'eau de l'échangeur, sont hydratés de la même manière que dans la solution. L'ion qui possède le rayon hydraté le plus faible est capable de s'approcher le plus du site négatif d'attachement ; par conséquent, c'est lui qui est retenu le plus fortement par attraction coulombienne.

Pour les ions monovalents, nous avons trouvé la séquence de fixation $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Tl}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$. Cette séquence suit bien l'ordre inverse des rayons hydratés. Le thallium et le rubidium ont le même rayon ionique, cependant le thallium se fixe moins bien. On pourrait supposer ici que la fixation n'est pas purement électrostatique, mais qu'il se forme une liaison partiellement covalente entre l'ion et l'échangeur ; le thallium (I) étant un acide mou, au sens de Pearson, il doit avoir moins d'affinité pour le phosphate (base dure) que le rubidium qui est un acide dur. On peut donc conclure qu'avec les ions monovalents le HfP forme des liaisons où le caractère ionique prédomine, ce qui est confirmé par le fait que nous retrouvons en solution une concentration de contre-ion H^+ égale à celle du cation fixé. Il faut noter toutefois, que, par spectrométrie photoélectronique, on constate que les ions se fixent aussi à la surface de l'échangeur.

Si nous examinons la séquence de fixation des ions bivalents sur HfP, nous ne trouvons aucun rapport simple entre l'affinité pour l'échangeur et les dimensions des ions hydratés ; d'autres facteurs prennent ici le pas sur la simple attraction électrostatique. Il paraît donc raisonnable de classer ces ions en plusieurs groupes :

- 1) les métaux alcalino-terreux
- 2) les métaux de transition
- 3) des exemples de métaux B, post-transitionnel et actinide.

1) Dans le cas des alcalino-terreux, la séquence de fixation suit l'ordre $\text{Mg}^{++} < \text{Ba}^{++} < \text{Sr}^{++} < \text{Ca}^{++}$. Comme on peut s'y attendre, le comportement du Mg^{++} diffère de celui des éléments plus lourds de la série ; Mg^{++} a une tendance marquée à former des liaisons covalentes, ce qui est cohérent avec le rapport élevé charge/rayon. Pour le Ca^{++} , le Sr^{++} et le Ba^{++} , l'ordre de fixation

est inversé par rapport à celui des cations du groupe I isoélectroniques. Ceci vient étayer notre hypothèse qui admettait la formation d'un type de liaison non coulombienne. Les ions alcalino-terreux M^{2+} sont plus petits et beaucoup moins polarisables que les ions alcalins M^+ isoélectroniques ; ainsi, les déviations de la ionicité dans leurs composés sont encore moins importantes. Le Ba^{++} étant le plus ionique et le plus électropositif devrait être le mieux fixé, mais ce n'est pas le cas. Si nous envisageons la formation d'une liaison non ionique entre le métal M^{2+} et les groupements hydroxo de $Hf(O_3POH)_2$, la séquence de fixation pourrait s'expliquer par le fait que la force de la liaison $M^{2+}-OH$ diminue en raison inverse de la masse atomique de l'alcalino-terreux. Nous remarquons aussi que l'ordre de fixation suit les valeurs des constantes de stabilité des complexes entre les alcalino-terreux et l'anion phosphate mono hydrogéné : $\log K_S (Ca^{++}) = -6,66$, $\log K_S (Sr^{++}) = -6,96$ et $\log K_S (Ba^{++}) = -7,56$ (Sillen).

2) L'utilisation de cations de métaux de transition met en évidence une particularité du mécanisme d'échange. Considérons ici les chaleurs d'hydratation. Si le rapport charge/rayon était le facteur déterminant pour la fixation, nous pourrions nous attendre à ce que les coefficients de partage augmentent d'une manière continue du Ca au Ni, alors que le diamètre des ions diminue progressivement. Or, la courbe n'est pas régulière : mais elle suit d'une manière assez satisfaisante l'allure de la courbe donnant les enthalpies d'hydratation des métaux bivalents de la première série de transition. Nous avons supposé (voir paragr. 4.2.1.), que la fixation des cations sur le HfP n'avait pas lieu par simple échange ionique, mais qu'elle suivait un processus plus compliqué, impliquant la pénétration préalable du cation dans une cavité de type zéolitique, avec abandon par le cation de sa sphère de solvation au moment de la fixation. Dans ce cas, plus la liaison métal-ligand aquo est stable, plus sa rupture nécessite de l'énergie ; par conséquent, plus l'enthalpie d'hydratation est négative, moins le cation a tendance à se fixer. Nous pouvons donc prévoir, que plus l'énergie de stabilisation du champ cristallin sera élevée, plus

le coefficient de partage du cation sera faible. Nous nous attendons donc à ce que les cations octaédriques hexaquo (haut spin) ayant une structure électronique d^0 , d^5 et d^{10} soient le mieux fixés, et que les cations d^3 et d^8 aient une affinité moindre pour l'échangeur. C'est en effet ce que nous avons constaté.

3) Nous traiterons séparément les trois autres cations bivalents étudiés. Ils se fixent dans l'ordre $Cd^{++} < UO_2^{++} < Pb^{++}$. Les rayons ioniques de ces éléments sont proches les uns des autres, mais leurs coefficients de partage diffèrent notablement. La fixation du Cd^{++} a été effectuée en milieu nitrique à pH 2. Dans ce milieu, le cadmium se trouve partiellement sous la forme $CdNO_3^+$ (A.R. Davis et R.A. Plane). Nous avons calculé que dans nos conditions environ 38 % du métal était ainsi complexé. Bien que le rapport charge/rayon ne soit pas toujours déterminant pour l'ordre de fixation, la variation dans ce cas est trop importante pour ne pas être ressentie. Il peut paraître surprenant que UO_2^{++} se fixe moins bien que Pb^{++} , puisque leurs propriétés sont analogues ; ceci tendrait à montrer que Pb^{++} forme une liaison chimique avec les phosphates acides de l'échangeur. Nous avons en effet relevé au paragraphe 5.2.6. que son comportement déviait du modèle d'échangeur d'ions ; nous pouvons donc supposer que dans le cas de Pb^{++} , il y a précipitation d'un phosphate de plomb à l'intérieur de la cavité zéolitique.

Pour les ions trivalents étudiés, nous trouvons la séquence suivante : $La^{+++} < Cr^{+++} < In^{+++} < Fe^{+++}$. Le lanthane est peu fixé, il s'adsorbe de préférence à la surface de l'échangeur, probablement à cause de ses dimensions : son rayon ionique est le plus élevé de la série et sa sphère de coordination renferme huit molécules d'eau alors que les autres cations sont hexa-coordonnés. Le rapport charge/rayon du In^{+++} est supérieur à celui du Cr^{+++} ; il se fixe toutefois mieux que celui-ci car sa chaleur d'hydratation est moins négative. Cr^{+++} , qui a un rayon ionique presque identique à celui de Fe^{+++} , se fixe beaucoup moins bien. Nous retrouvons ici l'influence de la stabilisation du champ cristallin sur l'énergie d'hydratation : Cr^{+++} a la structure électronique d^3 , ce qui entraîne une stabilisation maximum (1,2Δo) alors que la stabilisation est nulle pour le fer qui a la configuration d^5 . De plus, la fixation de Fe^{+++} est favorisée par un rapport charge / rayon élevé. On pourrait objecter qu'en solution le fer ne demeure pas sous forme d'ion hexaquo, mais produit divers complexes hydroxo et des dimères.

Nous avons calculé que dans nos conditions expérimentales, 83 % du fer demeure sous forme de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Il est intéressant de relever que de tous les ions trivalents examinés, c'est le Fe^{+++} qui diffuse le mieux à l'intérieur de l'échangeur.

N.B. Pour calculer la concentration en $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, nous avons utilisé les équations suivantes :

$$1) \frac{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}] [\text{H}]}{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]} = K_1 = 8,91 \times 10^{-4}$$

$$2) \frac{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] [\text{H}]^2}{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]} = K_2 = 5,49 \times 10^{-4}$$

$$3) \frac{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4] [\text{H}]^2 [\text{H}_2\text{O}]^4}{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^2} = K_3 = 1,23 \times 10^{-3}$$

A pH 2, pour une concentration totale en fer égale à 10^{-2}M , nous obtenons $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}] = 8,35 \times 10^{-3}\text{M}$.

De l'étude générale au chapitre précédent des échanges en milieu acide, le phosphate de hafnium en tant que $\text{Hf}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, s'avère intéressant pour une séparation éventuelle de Fe^{+++} , In^{+++} ou Pb^{++} des autres cations. Ainsi, nous allons étudier la fixation simultanée de Fe^{++} et Fe^{+++} sur HfPH_2 , et plus particulièrement celle de Cd^{++} et Pb^{++} en vue d'une séparation ultérieure

Le choix de ces deux derniers éléments est motivé par le fait qu'il sont des métaux toxiques, couramment utilisés dans l'industrie, et par conséquent ils se retrouvent dans les eaux. Ainsi, nous allons examiner dans quelles conditions ils sont le mieux fixés sur HfPH_2 , ou bien comment adsorber Pb^{++} au détriment de Cd^{++} , étant donné leurs propriétés chimiques très proches.

5.1. Fixation de Fe^{+++} en présence de Fe^{++} .

Nous étudions d'abord la fixation individuelle de ces éléments pour en déduire les conditions optimales de fixation. Les conditions expérimentales sont les suivantes : pour Fe^{++} , nous avons deux solutions de départ : une solution $5 \times 10^{-4} \text{M}$ en $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ en milieu $\text{HCl } 10^{-3} \text{M}$ d'une part, d'autre part une solution $5 \times 10^{-4} \text{M}$ en $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ sans acide. Nous avons également deux solutions de départ pour le Fe^{+++} : une solution est $5 \times 10^{-4} \text{M}$ en $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en milieu $\text{HCl } 10^{-1} \text{M}$ et une solution $5 \times 10^{-4} \text{M}$ en $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en milieu $\text{HCl } 10^{-2} \text{M}$. Nous agitions pendant une heure 10 ml d'une solution de départ avec 100 mg de HfPH_2 , dans des flacons en polyéthylène de 20 ml, fermés et sous azote. Après séparation des phases solide et liquide, nous déterminons dans cette dernière le contenu en fer total par absorption atomique et le fer trivalent par colorimétrie avec KSCN . Nous procédons de la même manière avec les autres solutions.

Nous résumons les résultats obtenus dans le tableau 5.1.-1.

Nous étudions ensuite la fixation simultanée des deux cations. Nous utilisons les mêmes sels aux mêmes concentrations (chacun est $5 \times 10^{-4}M$), mais, nous faisons varier la concentration de HCl : $10^{-1}M$, $10^{-2}M$, $10^{-3}M$ et 0. Le mode opératoire reste identique. Le tableau 5.1.-2. rassemble les résultats trouvés.

Tableau 5.1.-1. : fixation individuelle

cation fixé	Fe^{++}		Fe^{+++}	
composition de la solution	$FeCl_2 \cdot 4H_2O \ 5 \times 10^{-4}M$		$FeCl_3 \cdot 6H_2O \ 5 \times 10^{-4}M$	
	HCl $10^{-3}M$ sans HCl		HCl $10^{-1}M$	HCl $10^{-2}M$
pH avant échange	3,0	4,8	1,0	1,9
pH après échange	2,8	3,1	0,9	1,9
coefficient de partage P	51,5	108	40,8	1567

Tableau 5.1.-2. : fixation simultanée

sels utilisés	$FeCl_2 \cdot 4H_2O \ 5 \times 10^{-4}M + FeCl_3 \cdot 6H_2O$			$5 \times 10^{-4}M$
molarité de HCl	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	sans
pH avant échange	1,0	1,9	2,8	2,9
pH après échange	0,9	1,9	2,5	2,8
coefficient de partage $P_{Fe^{++}}$	31,6	900	fixation totale	
coefficient de partage $P_{Fe^{+++}}$	0	0	0	4,17

Chaque résultat présenté est la moyenne de plusieurs échanges (trois au minimum) dans des conditions strictement identiques. Nous n'avons pas décelé d'oxydation de Fe^{++} en Fe^{+++} ; ceci est particulièrement évident pour les surageants des échanges de Fe^{++} seul, en les traitant avec KSCN. Si nous comparons les coefficients de partage P des deux tableaux, nous remarquons qu'il existe une compétition entre Fe^{++} et Fe^{+++} pour les sites de fixation. Toutefois, pour la fixation simultanée, Fe^{+++} se fixe préférentiellement dans toute la gamme de pH, alors que Fe^{++} ne se fixe pas d'une manière perceptible : en conséquence, nous dirons simplement que, d'un point de vue pratique, il est aisé de séparer en batch des quantités équimoléculaires de Fe^{++} et Fe^{+++} , en choisissant un pH convenable.

5.2. Fixation de Pb^{++} en présence de Cd^{++} .

Nous envisageons en premier lieu de faire varier successivement quelques paramètres, pour mieux connaître leur rôle sur la fixation de ces deux éléments.

5.2.1. Temps.

Nous étudions d'abord la fixation en fonction du temps des cations Pb^{++} et Cd^{++} sur HfPH_2 . Les conditions expérimentales sont les suivantes : nous agitons 100 mg de HfPH_2 avec 10 ml d'une solution 10^{-3}M en $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ou $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (il n'y a pas d'acide ajouté) et des temps de contact de 1/4 h à 2 heures à 22°C , ensuite nous séparons les phases solide et liquide pour analyse de leur contenu. Nous résumons dans les tableaux 5.2.-1 les moyennes des résultats obtenus pour le plomb, et 5.2.-2. ceux pour le cadmium.

Pour le cadmium, l'équilibre semble déjà atteint après 1/4 h de contact, tandis que pour le plomb, il faut environ une heure. Ceci est un inconvénient pour une séparation, puisque la différence des coefficients de partage est plus petite ; nous avons donc intérêt à attendre l'équilibre du plomb comme temps minimum de contact. Nous pouvons comprendre cette différence en termes de coefficients de diffusion tels que celui du plomb est plus faible que celui du cadmium.

Tableau 5.2.-1. : élément fixé : plomb

Temps d'échange (heure)	1/4	1/2	1	2
pH avant échange	5,3	5,3	5,3	5,3
pH après échange	2,7	2,6-2,7	2,6-2,7	2,6
coefficient de partage P	456	669	1150	1150

Tableau 5.2.-2. : élément fixé : cadmium

Temps d'échange (heure)	1/4	1/2	1	2
pH avant échange	5,8	5,8	5,8	5,8
pH après échange	3,0	3,0	3,0	3,0
coefficient de partage P	61,3	63,9	63,9	63,9

5.2.-2. pH.

Pour expliciter l'importance du pH, nous agitions la solution et l'échangeur pendant un temps fixe, c'est-à-dire une heure, et nous faisons varier le pH en utilisant des concentrations variables d'acide nitrique ; pour le reste, les conditions expérimentales sont les mêmes que précédemment. Les moyennes des résultats obtenus sont rassemblées dans les tableaux 5.2.-3. pour le plomb et 5.2.-4. pour le cadmium.

Il ressort de ces expériences que, pour des concentrations d'acide plus faibles ou égales à 10^{-4} M, les coefficients de partage P et les pH finals du plomb sont constants, ceux du cadmium l'étant pour des concentrations inférieures ou égales à 10^{-5} M. Si nous faisons le rapport $Q = \frac{P_{Pb^{++}}}{P_{Cd^{++}}}$, il est favorable pour une séparation éventuelle à un pH avant échange égal à 4 ; ce pH est celui où le coefficient de partage P de l'élément le mieux fixé

(**donc** le plomb) atteint son seuil. Nous avons présenté les rapports Q en fonction de la molarité de HNO_3 , à la suite des tableaux 5.2.-3 et 5.2.-4, ce sera le tableau 5.2.-5.

Tableau 5.2.-3.: élément fixé : plomb

molarité de HNO_3	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	sans
pH avant échange	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	4,7	5,3
pH après échange	0,0	1,0	2,0	2,6	2,7	2,7	2,7
coefficient de partage P	0	22,0	56,3	355	900	1150	1150

Tableau 5.2.-4. : élément fixé : cadmium

molarité de HNO_3	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	sans
pH avant échange	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	5,8
pH après échange	0,0	1,0	2,0	2,7	3,0	3,0	3,0
coefficient de partage P	0	2,04	9,89	40,8	58,7	63,9	63,9

Tableau 5.2.-5. : rapports Q

molarité de HNO_3	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	sans
$Q = \frac{P_{\text{pb}}^{++}}{P_{\text{Cd}}^{++}}$	-	10,8	5,69	8,70	15,3	14,0	14,0

5.2.3. fixation simultanée sans additifs.

En ce point, nous abordons la fixation simultanée de Pb^{++} et Cd^{++} . Les conditions expérimentales sont les suivantes : nous agissons, pendant une heure et à $22^{\circ}C$, 100mg de $HfPH_2$ avec 100 ml de solution contenant un mélange des cations, dont les concentrations individuelles sont $5 \cdot 10^{-4}M$, dans un flacon en polyéthylène bouché d'une contenance de 20 ml. Dans l'expérimentation qui suit, dont les résultats sont rassemblés dans le tableau 5.2.-6., nous avons choisi comme constituants des solutions : $Pb(NO_3)_2 + Cd(NO_3)_2 + HNO_3$ 0,01 M pour les batches de premier type ; le second type est identique, mais sans acide ; pour le troisième, $Pb(CH_3COO)_2 + Cd(CH_3COO)_2$ (sans acide).

Tableau 5.2.- 6

type de batches	premier (acide)	deuxième (nitrate)	troisième (acétate)
pH avant échange	2,0	5,0	5,6
pH après échange	1,9-2,0	2,9	3,6
coefficient de partage $P_{Pb^{++}}$	40,8	4900	fixation totale
coefficient de partage $P_{Cd^{++}}$	8,70	53,8	669
rapport $Q = \frac{P_{Pb^{++}}}{P_{Cd^{++}}}$	4,69	91,1	-

Si nous comparons les résultats obtenus avec ceux du tableau 4.3.4. (fixation individuelle), il en ressort que lorsque les deux éléments sont présents en solution, la fixation de Pb^{++} est favorisée aux dépens de celle de Cd^{++} aux pH faiblement acides. Pour ceci, il convient de comparer les rapports $Q = P_{Pb^{++}}/P_{Cd^{++}}$ des deux expériences ; nous avons les valeurs suivantes pour la fixation individuelle : en milieu acide, $Q = 5,68$; nitrate, $Q = 10,1$; acétate, Q est incertain (la fixation

est totale pour les deux éléments). La différence la plus frappante est celle du milieu nitrate, où le rapport Q est neuf fois plus élevé pour le mélange des cations ($Q = 91,1$). Le rapport des coefficients de partage en milieu acétate est difficile à discuter, car la fixation est pratiquement totale pour les deux ions.

Cependant, il faudra recourir à des additifs pour accentuer la différence d'affinité entre Pb^{++} et Cd^{++} pour l'échangeur. En effet, pour une séparation efficace en une opération, il faut :

- une adsorption est complète à 0,1 % près (c'est-à-dire que la quantité de cation restant en solution est plus petite ou égale à 0,1 % de la quantité initiale), si $P_{adsorption} > (V/g) 10^3$ (V est le volume de la solution en millilitre, et g le poids de l'échangeur en gramme) ;
- une adsorption est nulle à 0,1 % près (c'est-à-dire que la quantité de cation fixée est plus petite ou égale à 0,1 % de la quantité initiale) si $P_{nulle} < (V/g) \times 10^3$. Dans nos batches, nous ne remplissons pas ces conditions, puisque $P_{adsorption}$ (en l'occurrence pour le plomb) n'est pas $> 10^5$ et P_{nulle} (pour le cadmium) n'est pas $< 0,1$.

5.2.4. Fixation simultanée avec additifs.

Pour étudier les conséquences de la présence d'un électrolyte sur la fixation simultanée de Pb^{++} et Cd^{++} sur $HfPH_2$, nous avons introduit, à concentrations variables, dans les solutions les sels de sodium suivants : chlorure, iodure, perchlorate, thiosulfate et salicylate. Les conditions expérimentales restent les mêmes que précédemment où nous n'avions que les nitrates de plomb et de cadmium (paragr. 5.2.3.) : 100 mg de $HfPH_2$ + 10 ml de solution + agitation pendant 2 à 4 h à $22^\circ C$ + séparation des phases solide et liquide pour analyse. Nous avons listé dans le tableau 5.2.7. les résultats obtenus.

Tableau 5.2.-7.

sel de sodium utilisé	molarité en sodium	pH avant échange	pH après échange	coefficient de partage $P_{Pb^{++}}$	coefficient de partage $P_{Cd^{++}}$	rapport $Q = P_{Pb^{++}}/P_{Cd^{++}}$
chlorure - id - - id -	10^{-1} 10^{-2} 10^{-2}	5,4 5,4 5,2	2,7 2,9 2,9	0 257 1150	0 5,26 25	- 48,8 46,0
iodure - id -	10^{-3} 10^{-4} 10^{-4}	5,2 5,2	2,9 2,9	900 1150	23,6 28,2	38,1 40,8
perchlorate	10^{-1}	5,2	2,9	355	19,0	18,7
Phiosulfate - id - - id -	10^{-1} 10^{-2} 10^{-3} 10^{-3}	5,8 5,8 5,6	3,9 3,4 3,0	0 47,1 400	0 11,1 31,6	- 4,24 12,7
salicylate	10^{-1}	6,1	4,2	1900	1567	1,21
SANS(cf.tableau 5.2.-6.	-	5,0	2,9	4900	53,8	91,1

CHLORURE, IODURE et PERCHLORATE : D'après Ringböm, les constantes de stabilité des complexes métalliques avec les anions Cl^- et I^- ont les valeurs suivantes : pour Cd^{++} , avec les chlorures ($\mu = 0,1$), $\log \beta_1 = 1,6$, $\log \beta_2 = 2,1$, $\log \beta_3 = 1,5$, $\log \beta_4 = 0,9$, avec les iodures (μ variable), $\log \beta_1 = 2,4$, $\log \beta_2 = 3,4$, $\log \beta_3 = 5,0$, $\log \beta_4 = 6,15$, pour Pb^{++} , avec les chlorures ($\mu = 0,1$), $\log \beta_1 = 1,2$, $\log \beta_2 = 0,6$, $\log \beta_3 = 1,2$, avec les iodures ($\mu = 1$), $\log \beta_1 = 1,3$, $\log \beta_2 = 2,8$, $\log \beta_3 = 3,4$. Bien que nous ne travaillons pas avec la même force ionique, ces constantes nous permettent de nous faire une opinion sur l'état de Pb^{++} et Cd^{++} en solution. Mais, malgré l'avantage apparent d'un degré de complexation légèrement plus élevé du cadmium par rapport au plomb, la baisse simultanée du coefficient de partage P des deux éléments, par rapport au milieu nitrate pur, rend le rapport Q des coefficients de partage défavorable (tableau 5.2.-7.). Ainsi, la présence de ces électrolytes (Cl^- , I^- et ClO_4^-) va à l'encontre d'un accroissement de la différence d'affinité pour l'échangeur de Pb^{++} et Cd^{++} ; cet inconvénient est minimum pour NaCl 0,1 M, mais son importance diminue d'une manière générale pour des solutions de plus en plus diluées en électrolyte.

Deux processus se superposent qui sont particulièrement importants pour NaCl 1M : il s'agit d'une part de l'effet complexant de Cl^- , qui est la cause d'une diminution effective de la concentration en cation échangeable, et d'autre part de la compétition pour les sites de fixation sur HfP de la part de Na^+ . Or, nous savons du paragraphe 4.2. que son coefficient de partage est un des plus faibles en milieu acide ; mais sa concentration, 1000 fois plus élevée que celle de Pb^{++} et Cd^{++} réunis, n'est plus du tout négligeable en milieu faiblement acide, puisqu'elle serait même suffisante pour saturer l'échangeur : 100 mg de HfPH_2 contiennent $5,1 \times 10^{-4}$ équivalent de sites d'échange, et nous avons dans 10 millilitres de solution 10^{-2} équivalent de Na^+ . Avec les concentrations plus faibles en électrolyte, l'effet compétitif du sodium diminue rapidement, pour être négligeable avec

les iodures, tandis que l'action complexante de l'anion se fait encore sentir. Les données du perchlorate (0,1 M), qui est un complexant virtuellement nul de Pb^{++} et Cd^{++} , nous explicite le rôle de Na^+ sur la fixation simultanée des deux cations ; ainsi les coefficients de partage sont supérieurs de ceux avec NaCl 0,1M, mais l'effet sélectif introduit par la présence des chlorures n'existe plus, de sorte que le rapport Q devient défavorable. Nous noterons, en dernier lieu, que les pH après échange sont, à une exception près, tous les mêmes (cf sans électrolyte) malgré des fixations différentes en Pb^{++} et Cd^{++} ; ceci témoigne, d'après notre modèle d'échangeur d'ion adopté au paragraphe 3.7., de l'occupation des sites d'échange par Na^+ à la place des deux cations.

THIOSULFATE ET SALICYLATE : D'après Ringböm, les constantes de stabilité des complexes métalliques avec les anions $S_2O_3^{--}$ et salicylate ont les valeurs suivantes : pour Cd^{++} , avec les thiosulfates ($\mu = 0$), $\log \beta_1 = 3,94$, avec les salicylates ($\mu = 0,1$), $\log K_{\text{stabilité}} = 5,6$; pour Pb^{++} , avec les thiosulfates ($\mu = \text{variable}$), $\log \beta_1 = 5,1$, $\log \beta_3 = 6,4$, avec les salicylates, $\log K_{\text{stab}} = ?$. Nous avons donc affaire à des complexants plus efficaces que Cl^- et I^- , et les coefficients de partage calculés (tableau 5.2.-7) le confirment aisément quant à $S_2O_3^{--}$, plus difficilement quant au salicylate. Le rapport Q est très bas dans tous les cas, ce qui est prévisible d'après la valeur des constantes. Cependant, comme le salicylate jouit de propriétés basiques, les coefficients de partage en présence de cet électrolyte sont les plus élevés de tous ceux observés jusqu'ici. Les constantes de stabilité du complexe avec H^+ sont $\log K_1 = 13,1$ et $\log k_2 = 2,9$; par conséquent, le rôle neutralisant des H^+ libérés pendant l'échange, va exalter la fixation de Pb^{++} et Cd^{++} , ce phénomène prenant le pas sur celui de la complexation des métaux. La dilution du thiosulfate nous conduit à la même constatation que pour Cl^- , I^- et ClO_4^- : les coefficients de partage augmentent, ainsi que leur rapport Q, grâce à la compétition moindre de Na^+ , et l'augmentation de la concentration de métal libre.

EN CONCLUSION, il semble très difficile d'améliorer la sélectivité de la méthode par adjonction de complexants, même si ceux-ci ont des affinités différentes pour le plomb ou le cadmium. On introduit ainsi une quantité de facteurs secondaires, qui n'ont que des effets défavorables aussi bien au point de vue quantitatif (compétition pour les sites entre le cation de l'électrolyte ajouté et Pb^{++} et Cd^{++} , ou formation de complexes anioniques des deux métaux) que qualitatif (augmentation du pH, ce qui abaisse la sélectivité). Nous n'avons rencontré qu'un seul cas favorable : celui de NaCl 0,1 M. Ici, la concentration de l'anion est suffisamment élevée pour que la complexation du Cd^{++} se fasse sentir sans que la compétition du sodium pour les sites d'échange devienne gênante.

5.2.5. Fixation simultanée sur $HfPH_2$ en quantité décroissante.

Des paragraphes 5.2.3 et 5.2.4, nous savons que le rapport Q des coefficients de partage de Pb^{++} et Cd^{++} (solutions des nitrates de plomb et cadmium) est le plus avantageux, lorsqu'il n'y a pas d'électrolyte présent (Q = 91,1), ou lorsque nous employons NaCl 0,1 M (Q = 48,9) comme électrolyte.

Ainsi, il nous semble intéressant d'étudier la fixation des deux cations, avec ou sans NaCl 0,1M, quand la quantité de $HfPH_2$ diminue. Nous nous proposons de rendre compte dans quelle mesure les coefficients de partage et leur rapport en sont affectés. Pour ceci, les conditions expérimentales seront : $HfPH_2$ variable + 10 ml de solution ($Pb(NO_3)_2$ $5 \times 10^{-4}M$, $Cd(NO_3)_2$ $5 \times 10^{-4}M$, ± NaCl 0,1M) + 2 à 4 heures d'agitation à $22^\circ C$ + séparation des phases solide et liquide pour analyse. Dans le tableau 5.2.-8. sont rassemblés nos résultats.

Tableau 5.2.-8.

NaCl 0,1 M quantité de H_2Pb_2 utilisé (mg)	SANS		AVEC	
	100	50	100	50
pH avant échange	5,0	5,0	5,4	5,4
pH après échange	2,9	2,9	2,9	3,0
coefficient de partage $P_{\text{Pb}^{++}}$	4900	2300	257	255
coefficient de partage $P_{\text{Cd}^{++}}$	53,6	35,3	5,26	8,33
rapport $Q = \frac{P_{\text{Pb}^{++}}}{P_{\text{Cd}^{++}}}$	91,1	65,2	48,9	30,6
micromole Pb^{++} fixées	9,8	9,2	7,2	5,6
micromole Cd^{++} fixées	3,5	1,5	0,5	0,4
				0,3

Comme nous pouvions le prévoir, le rapport des coefficients de partage baisse avec la diminution de HfPH_2 utilisé, mais il décroît plus vite avec NaCl que sans lui. Par contre, le coefficient de partage de Pb^{++} est plus affecté sans NaCl qu'avec lui, celui de Cd^{++} étant croissant légèrement. Ce résultat peut paraître surprenant ; nous avons répété les mesures un grand nombre de fois avec des solutions différentes, mais les résultats sont restés identiques ; nous avons obtenu des résultats bien groupés et cette divergence ne semble pas imputable à des erreurs expérimentales. Toutefois, il est important de noter que si nous considérons le nombre de micromole de métal fixé, nous remarquons qu'il est dans tous les cas en décroissance, celle du plomb étant la plus rapide. Le seuil est plus bas pour les solutions avec NaCl , à cause de la compétition par Na^+ des sites d'échange. La diminution de la quantité d'échangeur va donc à l'encontre d'une bonne séparation.

5.2.6. Déviatiou du modèle d'échangeur d'ions.

Le modèle d'échangeur d'ion que nous avons utilisé pour calculer la constante d'équilibre thermodynamique de l'échange H^+/Na^+ sur HfPH_2 (paragr. 3.7.), impliquait que pour un cation C^{n+} nous avions $n\text{H}^+$ libérés. Or, la fixation favorable du plomb, à partir de solutions de nitrate, a suscité un doute sur la validité de ce modèle, et c'est pourquoi nous introduisons ce paragraphe.

Dans cette expérience, les conditions ont été choisies comme suit : 100 mg de HfPH_2 + 10 ml de solution contenant du $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ de concentration variable entre 10^{-3} et 10^{-1} M et du ^{210}Pb comme traceur + agitation pendant une heure à 22°C + séparation des phases solide et liquide pour analyse. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 5.2.9..

A la vue de ces données, nous constatons une déviation du modèle d'échangeur d'ions qui est évidente pour les concentrations en Pb^{++} supérieures à 10^{-2} M ; cette déviation est maximum pour une concentration de 0,1 M. Pour cette dernière, nous avons un rapport entre le nom-

Tableau 5.2.-9.

molarité de Pb^{++}	10^{-3}	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-2}$	10^{-1}
équivalent $\times 10^{-6}$ H^+ libéré	15,8	24,8	32,0	35,2	40,6	41,1	46,6	50,8	53,7
équivalent $\times 10^{-6}$ Pb^{++} fixé	18,4	25,2	30,2	34,6	43,8	60,0	120	182	240
rapport $\frac{eq. Pb^{++} \text{ fixé}}{capacité}$	0,036	0,050	0,059	0,068	0,086	0,116	0,256	0,358	3,472
rapport $\frac{eq. H^+ \text{ libéré}}{capacité}$	0,039	0,049	0,063	0,069	0,080	0,081	0,092	0,100	0,106
coefficient de partage P^{++}_{pb}	1150	102	43,3	30,0	28,0	13,6	13,6	13,8	13,8
pH final	2,7	2,6	2,5	2,5	2,5	2,3	2,3	2,3	2,2
pH initial	5,3				4,6				4,2

bre d'équivalent de Pb^{++} fixé et la capacité totale de HfP (la capacité est égale à $5,08 \times 10^{-4}$ équivalent échangeable, cf. chap3) correspondant à 47,2 %, tandis que le rapport entre le nombre d'équivalent de H^+ libéré et la capacité nous donne seulement le 10,6 %. Cette différence signifie que la majeure partie de Pb^{++} ne se fixe pas selon le modèle d'échangeur d'ion, mais peut-être selon un processus de co-précipitation à l'intérieur de HfP. Cependant, un fait intéressant est que le spectre ESCA de cet échantillon (figure 5.2.-1.) nous indique un rapport ions Pb^{++} fixé/atome Hf égal à $0,285 \pm 20 \%$ (Cst 1 = 3,75 eV, Cst 2 = 2,25, énergie des pics 4f $7/2$ 146,0 eV et 4f $5/2$ 150,9 eV), alors que ce même rapport est égal à 0,472 d'après les dosages. Ainsi, puisque le quotient de ces deux rapports, c'est-à-dire $0,285/0,472 = 0,60$, est plus petit que 1 (d'ailleurs pour la première fois dans notre travail), Pb^{++} doit être exclu de la surface du solide.

En ce qui concerne l'azote, les spectres ESCA ne sont pas assez sensibles pour mettre en évidence une éventuelle adsorption de nitrate, lequel permettrait la neutralisation à l'intérieur des couches de HfP des charges électriques positives en excès du plomb.

La même expérience, effectuée avec l'acétate de plomb à la place du nitrate, n'a abouti qu'au constat de la destruction de l'échangeur. En effet, plus la concentration en acétate est élevée, plus les dommages sont élevés, et du phosphate de plomb flotte à la surface des solutions. Pour des concentrations inférieures ou égales à $10^{-2} M$, la décomposition devient discrète, mais notre modèle d'échangeur d'ion ($2H^+$ libérés pour un Pb^{++} fixé) n'est vérifié que pour des molarités de Pb^{++} inférieures ou égales à 10^{-3} . Avec des solutions $10^{-1} M$ en Pb^{++} , nous n'avons fixé que $2,52 \times 10^{-4}$ équivalent de Pb^{++} , ceci correspondant aux 49,6 % de la capacité totale de HfP ; cette fixation est donc du même ordre de grandeur, du moins pour les molarités élevées, que celle du nitrate.

5.2.7. Fixation simultanée avec o-phénanthroline.

A la différence des électrolytes utilisés au paragraphe 5.2.4., l'o-phénanthroline n'amène pas de cation entrant en compétition pour les sites échangeables de HfP. D'autre part, les constantes de stabilité des complexes métalliques avec cette substance sont, d'après les tables de Ringböm, les suivantes :

pour Pb^{++} ($\mu = 0,1$), $\log \beta_1 = 5,1$, $\log \beta_2 = 7,5$, $\log \beta_3 = 9$;

pour Cd^{++} ($\mu = 0,1$), $\log \beta_1 = 6,4$, $\log \beta_2 = 11,6$, $\log \beta_3 = 15,8$;

la constante d'acidité de l'o-phénanthroline vaut $\log K = 4,96$.

Ces tables nous donnent aussi (pour Cd^{++} , mais pas pour Pb^{++}) les valeurs des constantes $\alpha_{M(L)}$ en fonction du pH ; l'indice M correspondant à Cd^{++} et L à o-phénanthroline :

pH =	3	4	5	6	7	8
$\alpha_{M(L)}$ =	3,5	6,3	8,4	9,3	9,3	9,3

D'après ces quelques données, nous savons donc que l'o-phénanthroline est un complexant efficace de Cd^{++} , en milieu faiblement acide ou neutre, et aussi qu'elle est une base faible.

Nous avons étudié l'influence du complexant en faisant varier les conditions d'expérience (voir ci-dessous) ; les résultats sont rassemblés dans les tableaux 5.2.-10 à 5.2.-12. D'une manière générale, les conditions expérimentales sont les suivantes : 100 mg de $HfPH_2$ + 10 ml de solution (à 30 % en EtOH quand o-phénanthroline est 0,1 M) avec $Pb(NO_3)_2$ variable, $Cd(NO_3)_2$ variable, o-phénanthroline variable, électrolyte variable (nous mentionnons en tête des tableaux la composition exacte des solutions) + 2 à 4 heures d'agitation + séparation des phases solide et liquide pour analyse.

Tableau 5.2.-10. : $Pb(NO_3)_2$ $5 \times 10^{-4} M$, $Cd(NO_3)_2$ $5 \times 10^{-4} M$, pas d'électrolyte

molarité en phénanthroline	SANS	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
coefficient de partage P_{pb}^{++}	4900	1900	1900	2400	fixation totale
coefficient de partage P_{cd}^{++}	53,8	26,6	47,0	23,5	5,26
rapport $Q = \frac{P_{pb}^{++}}{P_{cd}^{++}}$	91,1	71,4	40,4	102	—
pH avant échange	5,0	5,2	5,5	7,1	7,5
pH après échange	2,9	2,9	3,0	5,7	6,7

Tableau 5.2.-11. : o-phénanthroline 0,1M, pas d'électrolyte

molarité de $Pb(NO_3)_2$	10^{-4}	10^{-3}	10^{-4}	5×10^{-4}
molarité de $Cd(NO_3)_2$	10^{-4}	10^{-4}	10^{-3}	5×10^{-4}
coefficient de partage P_{pb}^{++}	fixation tot.	fixation tot.	fixation tot.	fixation totale
coefficient de partage P_{cd}^{++}	150	2,63	5,26	5,26
micromoles de Pb^{++} fixé	1,00	10,0	1,00	5,00
micromoles de Cd^{++} fixé	0,60	0,24	0,50	0,25
pH avant échange	7,8	8,0	8,0	7,5
pH après échange	7,0	6,4	7,0	5,7

Il ressort du tableau 5.2.-10. que la séparation est optimum pour la concentration la plus élevée en o-phénanthroline. Alors que la fixation du plomb est très élevée dans chaque cas (entre 95 et 100 % des ions sont adsorbés), celle du cadmium est quelque peu irrégulière ; cette irrégularité est le reflet du double caractère complexant et basique de l'o-phénanthroline.

Le tableau 5.2.-11. met en relief ce qui est déjà observable ailleurs, c'est-à-dire qu'il est difficile d'empêcher que du cadmium se fixe lorsque le plomb est totalement adsorbé. Nous avons, dans chaque cas, grosso modo une demi-micromole de Cd^{++} fixé, ce qui correspond à environ 0,2 % des sites d'échange de HfP. J. Albertsson a montré que pour $\alpha\text{-ZrP}$ il existe des sites de très haute réactivité, estimés à 0,1 % des groupes phosphates monohydrogénés. Nous rencontrons probablement ici un comportement analogue. Ainsi, pour étouffer ces groupements suractifs, nous ajoutons dans les solutions un agent extérieur (par exemple un électrolyte) ; le tableau 5.2.-12. nous rapporte cet essai : l'adjonction d'un acide 10^{-2}M ou d'un sel 10^{-1}M supprime les traces de Cd^{++} fixé, à cause de la compétition pour les sites d'échange par le cation du sel ajouté, ou l'abaissement du pH.

Ainsi, en considérant les résultats de ces expériences, il nous est possible d'effectuer une séparation entre Pb^{++} et Cd^{++} d'une manière relativement aisée en utilisant de l'o-phénanthroline 10^{-1}M . En milieu complexant seul (c'est-à-dire sans électrolyte), avec les concentrations en plomb et cadmium utilisées (cf. tableau 5.2.-11.), nous arrivons en un batch à éliminer complètement le plomb de la solution qui le contient. Cependant, il est difficile d'éviter la fixation de traces de cadmium. Pour ceci, l'utilisation d'acide 10^{-2}M , ou d'un sel 10^{-1}M en sodium, peu ou pas complexants (tableau 5.2.-12), rend possible une fixation exempte de cadmium ; mais le plomb ne se fixant plus à 100 %, il faudra effectuer plusieurs batches successifs

Tableau 5.2.-12. : $Pb(NO_3)_2$ $5 \times 10^{-4} M$, $Cd(NO_3)_2$ $5 \times 10^{-4} M$, α -phénanthroline $10^{-1} M$, électrolyte variable.

α -phénanthroline $10^{-1} M$	SANS	AVEC	AVEC	SANS	AVEC	AVEC	AVEC
électrolyte	HNO_3 $10^{-2} M$	HNO_3 $10^{-2} M$	HCl $10^{-2} M$	NaCl $10^{-1} M$	NaCl $10^{-2} M$	NaCl 10^{-1}	$NaNO_3$ 10^{-2}
coefficient de partage $P_{B^{++}}$	40,8	194	170	257	1150	78,6	567
coefficient de partage $P_{Cd^{++}}$	8,70	0	0	5,26	25	0	5,26
rapport $Q = \frac{P_{Pb^{++}}}{P_{Cd^{++}}}$	4,69	-	-	48,9	46,0	-	108
pH avant échange	2,0	5,6	5,6	5,4	5,2	7,9	7,0
pH après échange	2,0	5,6	5,6	2,9	2,9	5,1	5,1
						5,7	5,7

pour le récupérer au maximum, d'ailleurs non sans augmenter le risque de pollution par le cadmium. Il semble incompatible d'avoir à la fois une phase solide pure en plomb et une phase liquide pure en cadmium. Nous avons trouvé que ces résultats étaient reproductibles.

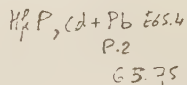
En l'absence de O-phénanthroline, le plomb se fixe mieux que le cadmium ; toutefois, si l'on ne considère que la surface de l'échangeur, on constate que les deux métaux se fixent pratiquement en même quantité ; le Pb^{++} a donc tendance à migrer à l'intérieur de l'échangeur. Par adjonction d'une quantité modérée de phénanthroline (telle que sa concentration (L) soit égale à la somme des concentrations (M) de Pb^{++} et Cd^{++}) nous modifions le rapport Pb/Cd.: la quantité totale de Pb^{++} fixé $[Pb^{++}]$ diminue à peine, alors que la quantité totale de Cd^{++} fixé $[Cd^{++}]$ décroît; en surface parcontre les résultats quantitatifs ESCA (voir tableau 5.2.-13. et figures 5.2.-2. à 5.2.-6.) de la sorption fournissent des rapports "quantité de métal fixé par atome de Hf" nettement plus élevés que ceux obtenus en l'absence de ce corps. Si nous augmentons encore la concentration du complexant (10 [L] pour 1 [M]), $[Pb^{++}]$ demeure constant alors que $[Cd^{++}]$ diminue ; une grande partie du Cd^{++} est probablement complexée en solution et ne peut plus migrer à l'intérieur de l'échangeur ; en revanche, la concentration superficielle des deux métaux augmente ; on peut supposer que la phénanthroline s'adsorbe à la surface de l'échangeur et que les cations viennent ensuite s'y fixer. En ajoutant un grand excès de phénanthroline (100 [L] pour 1 [M]), nous constatons que $[Pb^{++}]$ augmente légèrement alors que $[Cd^{++}]$ diminue très nettement ; les concentrations superficielles suivent la même évolution. Ici, la plus grande partie du Cd^{++} , qui forme avec la phénanthroline des complexes beaucoup plus stables que le Pb^{++} , se trouve en solution sous forme de complexe et ne peut plus se fixer. La quantité de Pb^{++} fixé augmente légèrement, car un certain nombre de sites d'échange ont été libérés par le masquage du cadmium. D'autre part, nous remarquons l'existence de deux pics N1s d'azote, situés à environ 406,5 et 410 eV, alors

Tableau 5.2.-13.

Molarité en o-phénanthroline	SANS	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹
Cst 1	4,4	4,6	4,6	4,6	4,2
Cst 2	2,4	2,6	2,7	2,7	2,7
Energie du pic (eV) Pb4f7/2	146,1	146,5	146,3	146,1	145,6
Pb4f5/2	151,0	151,2	151,1	151,0	150,4
Energie du pic (eV) Cd3d5/2	412,8	412,9	412,5	412,5	411,9
Cd3d3/2	419,6	420,0	419,4	419,1	420,0
Energie du pic (eV) N1s	-	407,1 et 410,0	406,5 et 410,3	406,5 et 409,0	406,0 et 409,0
<u>Atome de Pb* fixé (ESCA)</u> Atome de Hf ± 20%	0,034	0,064	0,065	0,084	0,093
<u>Atome de Cd* fixé (ESCA)</u> Atome de Hf	0,029	0,025	0,054	0,062	0,033
<u>Atome de N fixé (ESCA)</u> Atome de Hf	-	0,26 et 0,15	0,285 et 0,14	0,38 et 0,20	0,356 et 0,185
<u>Atome de Pb* fixé (dosage)</u> Atome de Hf	0,0193	0,0187	0,0187	0,0189	0,0200
<u>Atome de Cd* fixé (dosage)</u> Atome de Hf	0,0069	0,0041	0,0063	0,0037	0,0010

1/20, Cd + Pb
E 35.4
G-3.75

Normalisation
 $\left. \begin{matrix} \text{CIS} \\ \text{PCP} \end{matrix} \right\} 0.0369$



o-phénanthroline $10^{-4} M$.

$$Pb^{2+} + Cd^{2+} \rightarrow Pb + Cd$$

87.9% 45.4 0.05
116%

0.025 cd

Ca: 2.5 g

MISS

Ca. 2.5 g/m²
+ 1.5 g/m²

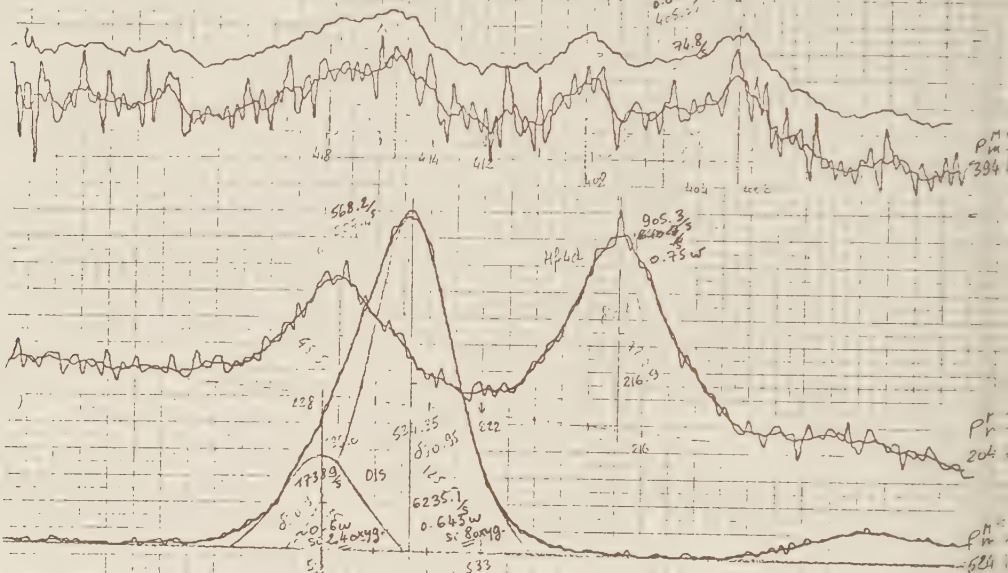
0.105 W
122.2%

2015N
0617W

42

26.V

—


$$H_2P + PH$$

Normalisations

OIS } 0.082520
P2P }
Hed }

Reprints:

0.064 Pb : ~ 0.08 Cd
(± 20%)

25

— 5 —

and

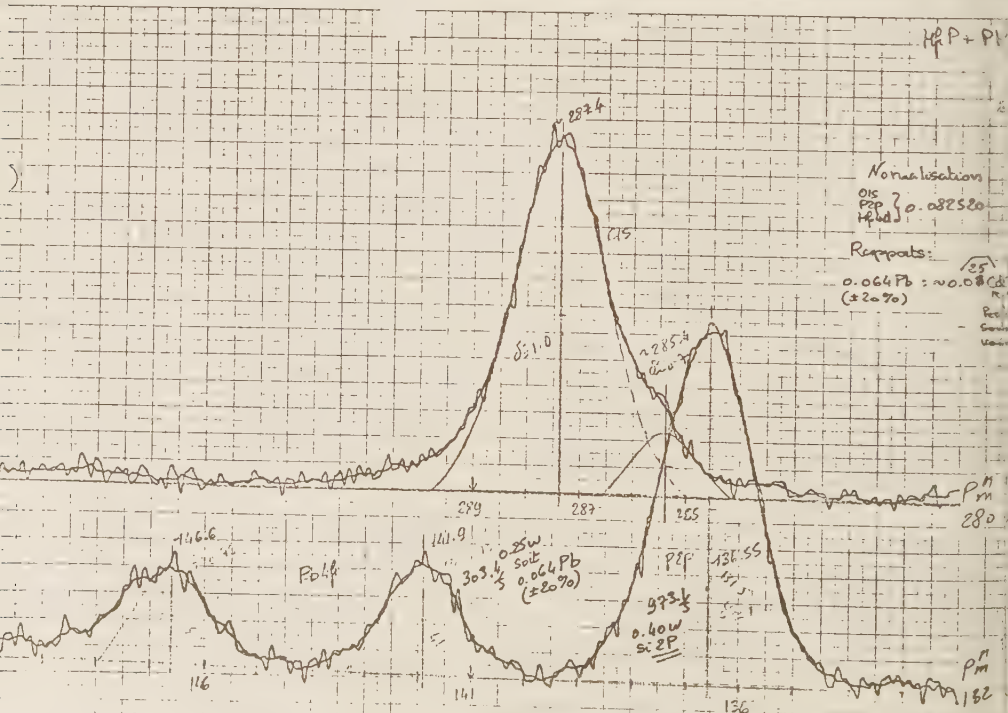
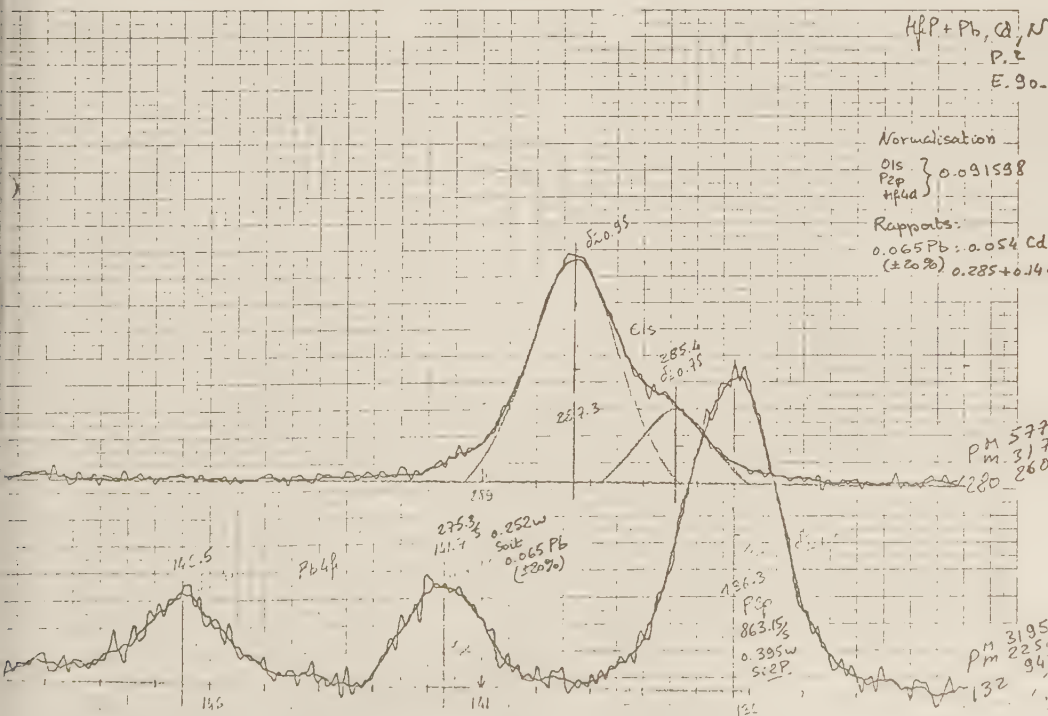
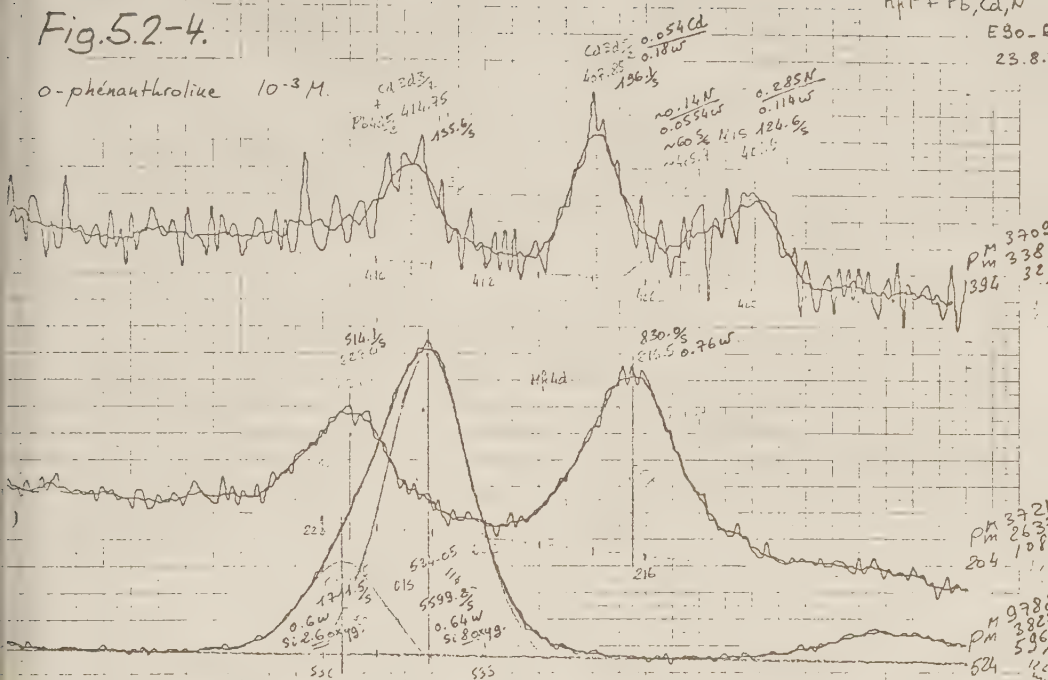


Fig.5.2-4.

o-phénanthroline 10-3 M.



O-phéneanthroline 10^{-2} M.



OK } 0.095896
P2P
H240 }

0.084 Pb : 0.0620
($\pm 2\%$) 0.2 + 0.

o-phenanthroline $10^{-1} M$.



que l'o-phénanthroline liée à un métal ne donne qu'un pic aux alentours de 406,5 eV (C.K. Jørgensen et H. Berthou, 1972). Nous avons attribué le pic de basse énergie à l'azote fixé au métal ; comme nous nous trouvons en milieu acide, nous pourrions attribuer ce pic à la phénanthroline protonnée, mais l'énergie nous paraît être un peu trop élevée, d'autant plus que dans les hétérocycles protonnés, l'énergie du pic de l'azote se trouve situé plus bas que dans les composés aliphatiques protonnés. Quant au pic de 410 eV, nous avons pensé l'attribuer au nitrate qui se trouve dans notre solution et qui vient s'adsorber à son tour sur la phénanthroline.

Chapitre 6 : CONCLUSION

De cette étude des propriétés du phosphate de hafnium $\text{Hf}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, comme échangeur d'ion minéral, nous tirons les conclusions finales suivantes :

HfP est isomorphe avec $\alpha\text{-ZrP}$, ce qui confère à notre produit des caractéristiques cristallographiques identiques au $\alpha\text{-ZrP}$. Cependant, son état microcristallin est responsable de ses propriétés uniques d'échangeur d'ions : les constantes d'équilibre thermodynamique sont plus négatives que celles de $\alpha\text{-ZrP}$, la forme des courbes de titration n'a pas d'équivalent et la séquence de fixation des cations est différente ; il est efficace dans la fixation de Pb^{++} , In^{+++} et Fe^{+++} , ce qui permet la séparation de ces cations d'une solution d'un mélange de sels avec facilité.

D'autre part, la spectroscopie photoélectronique ESCA s'est révélée comme une technique de choix pour une meilleure compréhension du mécanisme d'échange d'ions, grâce à sa particularité d'analyser des surfaces jusqu'à une profondeur de 20 Å.

Appendice : appareils utilisés

- 1) pH-mètre de laboratoire à gamme étalée, modèle E512, marque METROHM (Herisau).
- 2) Echelle de comptage, combinée à un timer et une source haute-tension réglée à 800 V sur tube Geiger-Müller, marque LANDIS & GYR.
- 3) Chambre de Guinier, modèle Y 919, marque PHILIPS.
- 4) Spectromètre à photoélectron à anticathode d'aluminium, modèle IEE-15, marque VARIAN.
- 5) Spectromètre à infra-rouge, modèle 257, marque PYE-UNICAM.
- 6) Microscope électronique, modèle J.E.O.L. JEM T-7 marque JAPAN ELECTRON OPTICS Co. (Tokyo).

BIBLIOGRAPHIE

AHRLAND, S. & ALBERTSSON, J.-

Acta Chem. Scand., 18 (1964), 1861.

AHRLAND, S., ALBERTSSON, J., ALNAS, A., HEMMINGSON, S. & KULLBERG, L.-

Acta Chem. Scand., 21 (1967), 195.

AHRLAND, S., ALBERTSSON, J., JOHANSSON, L., NIHLGARD, B. & NILSSON, L.-

Acta Chem. Scand., 18 (1964), 707.

AHRLAND, S., ALBERTSSON, J., OSKARSSON, A. & NIKLASSON, A.-

J. Inorg. Nucl. Chem., 32 (1970), 2069.

ALBERTI, G., COSTANTINO, U., ALLULI, S. & MASUCCI, M.A.-

J. Inorg. Nucl. Chem., 37 (1975), 1779.

ALBERTI, G. & TORACCA, E.-

J. Inorg. Nucl. Chem., 30 (1968), 1093.

ALBERTSSON, J.-

Acta Chem. Scand., 20 (1966), 1689.

AMPHLETT, C.B., McDONALD, L.A. & REDMAN, M.D.-

J. Inorg. Nucl. Chem., 6 (1958), 220.

AMPHLETT, C.B.

Inorganic Ion Exchangers, Elsevier, Amsterdam (1964).

AMPHLETT, C.B., McDONALD, L.A., BURGESS, J.S. & MAYNARD, J.C.-

J. Inorg. Nucl. Chem., 10 (1959), 69.

ARGERSINGER, W.J., DAVIDSON, A.W. & BONNER, O.D.-

Trans Kansas, Acad. Sci., 53 (1950), 404.

BAESTLE, L.-

J. Inorg. Nucl. Chem., 25 (1963), 271.

BALSENC, L.-

Résultats non publiés.

BETTERIDGE, D. & BAKER, A.D.-

Anal. Chem., 42 (1970), 43 A.

BONNER, O.D., ARGERSINGER, W.J. & DAVIDSON, A.W.-

J.Amer. Chem. Soc., 74 (1952), 1044.

BONNER, O.D., JUMPER, C.F. & ROGERS, O.C.-

J. Phys. Chem., 62 (1958), 250.

CARLSON, T.A.-

Physics Today (1972), 30.

CHERNORUKOV, KORSHUNOV, ZHUK -

Trudy Po Khimi. Kimicheskoi Tekhnologii, 1974.

CLEARFIELD, A., BLESSING, R.H. & STYNES, J.A.-

J. Inorg. Nucl. Chem., 30 (1968), 2249.

CLEARFIELD, A., DUAX, W.L., MEDINA, A.S., SMITH, G.D. & THOMAS, J.R.-

J. Phys. Chem., 73 (1969), 3424.

CLEARFIELD, A. & MEDINA, A.S.-

J. Inorg. Nucl. Chem., 32 (1970), 2775.

CLEARFIELD, A. & MEDINA, A.S.-

J. Phys. Chem., 75 (1971), 3750.

CLEARFIELD, A., NANCOLLAS, G.H. & BLESSING, R.H.-

Ion Exchange and Solvent Extraction, 5 (1973), 1.

CLEARFIELD, A. & OSKARSSON, A.-

Ion Exchange and Membrane 1974, 205.

CLEARFIELD, A., OSKARSSON, A. & OSKARSSON, C.-

Ion Exchange and Membrane 1972, 91.

CLEARFIELD, A. & SMITH, G.D.-

Inorg. Chem., 8 (1969), 431.-

CLEARFIELD, A. & STYNES, J.A.-

J. Inorg. Nucl. Chem., 26 (1964), 117

CLEARFIELD A. & TROUP, J.M.-

J. Phys. Chem., 74 (1970), 2578.

COTTON, A. & WILKINSON, G.-

Advances in Inorganic Chemistry, Interscience 3rd Edition.

DAVIS, S.R. & PLANE, R.A.-

Inorg. Chem., 7 (1968), 2565.

DE, K.A. & CHOWDHURY, K.-

Talanta, 23 (1976), 137.

DEABRIDGES, J.-

Thèse, Université de Strasbourg, 1969.

DEREPPE, J.M., TOUILLIAUX, R., SCHAUCK, A. & VAN MEERSCHE, M.-

Ind. Chim. Belg., 38 (1973), 247.

EKEDÄHL, E., HOEGFELDT, E. & SILLEN, L.G.-

Acta Chem. Scand., 4 (1950), 556.

GAINES, G.L. & THOMAS, H. C.-

J. Chem. Phys., 21 (1953), 714.

GANS, R.-

Jahrb, Preuss, Geol. Landesanstalt (Berlin)

26 (1905), 179.

HARKIN, J.P., NANCOLLAS, G.H. & PATERSON, R.-

J. Inorg. Nucl. Chem., 26 (1964), 305.

HARVIE, S.J. & NANCOLLAS, G.H.-

J. Inorg. Nucl. Chem., 30 (1968), 273.

HARVIE, S.J. & NANCOLLAS, G.H.-

J. Inorg. Nucl. Chem., 32 (1970), 3923.

HASEGAWA, Y. and TOMITA, I.-

Bull. Chem. Soc. Japan, 47 (1974), 2389.

HERCULES, D.M.-

Anal. Chem., 42 (1970), 20 A.-

HOGFELDT, E., EKEDAHL, E. & SILLEN, L.G.-

Acta Chem. Scand., 4 (1950), 828.

HORSLEY, S.E. & HOWELL, D.V.-

Thermal Analysis, 2 (1971), 611.

JØRGENSEN, C.K., BALSENC, L. & BERTHOU, H.-

Chimia, 27 (1973), 384.

JØRGENSEN, C.K. & BERTHOU, H.-

Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., 38 (1972) No 15.

LARSEN, E.M. & VISSERS, D.R.-

J. Phys. Chem., 64 (1960), 1732.

LARSON, E.M.-

Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 13 (1970), 1.

LOEBSTEIN, W.L.-

Journal of Research (of the National Bureau of Standards -
A. Physics and Chemistry) 66 A (1962).

MAECK, W.J., KUSSY, M.E. & REIN, J.E.-

Anal. Chem., 35 (1973), 2086.

MEITES, L.-

Handbook of Analytical Chemistry, Mc Graw-Hill, 1963.

MIKES, O.-

J. Chromatogr. Libr., 3 (1975), 69.

MOUNIER, R. & WINAND, L.-

Bull. Soc. Chim. France (1968), 1829.

NANCOLLAS, G.H. & PATERSON, R.-

J. Inorg. Nucl. Chem., 22 (1961), 259.

NANCOLLAS, G.H. & PEKAREK, V.-

J. Inorg. Nucl. Chem., 27 (1965), 1409.

NANCOLLÁS, G.H. & TILAK, B. V.K.S.R.A.

J. Inorg. Nucl. Chem., 31 (1969), 3643.

PASCAL, P.-

Nouveau traité de chimie minérale, tome IX, 1963.

RIEDEL, H.J.-

Nukleonik Band 5 Heft 2 (1962)

RINGBOM, A.

Les complexes en Chimie Analytique.

Dunod (Paris), 1967.

ROBINSON, R.A. & STOKES, R.H.-

Electrolyte Solutions, Butterworths (London),

2nd edition (revised), 1970.

RUVARAC, A. & VESELY, V.-

J. Inorg. Nucl. Chem., 32 (1970), 3939.

SEKINO, H. & TOMITA, I.-

Bull. Chem. Soc. Japan, 46 (1973), 1005.

SILLEN, L.G.-

Stability Constants, The Chemical Society,

London 1968, supplément London 1971.

THOMPSON, H.S.-

J. Roy. Agr. Engl., 11 (1850), 68.

TORRACA, E.-

J. Inorg. Nucl. Chem., 31 (1969), 1189.

VESELY, V. & PEKAREK, V.-

Talanta, 19 (1972), 219.

VESELY, V., PEKAREK, V. & URBANEC, Z.-

5th Radiochemical Conference, Zvikov- Castle,

Czechoslovakia, 1969.

WAY, J.F.-

J. Roy. Agr. Soc. Engl., 11 (1850), 313.

WAY, J.F.-

J. Roy. Agr. Soc. Engl., 13 (1852), 123.

